

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ:

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΑΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΕΝΝΟΙΩΝ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΟΝΑΔΩΝ (SI)

- Χρόνος → βασική μονάδα το δευτερόλεπτο (s) → Ορίζεται ως η χρονική διάρκεια 9192631770 κύκλων ακτινοβολίας για μια συγκεκριμένη μετάπτωση του ατόμου του καισίου.
- Μήκος → βασική μονάδα το μέτρο (m) → Ορίζεται ως η απόσταση που διανύει το φως στο κενό σε χρόνο ίσο με το $1/299792458$ του δευτερολέπτου.
- Μάζα → βασική μονάδα είναι το χιλιόγραμμα (kg) → Ορίζεται ως η μάζα ενός κυλίνδρου από πλατίνα και ιρίδιο που φυλάσσεται στο Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών στις Sevres της Γαλλίας.
- Θερμοκρασία → βασική μονάδα το kelvin (K) → Είναι ίσο με το $1/273,15$ της θερμοδυναμικής θερμοκρασίας του τριπλού σημείου του νερού
- Ποσότητα ουσίας → βασική μονάδα το γραμμομόριο (mol) → Ορίζεται ως το ποσό της ουσίας που αντιπροσωπεύεται από τόσες στοιχειώδεις μονάδες όσα είναι τα άτομα σε 0,012 kg άνθρακα-12 (ισοδυναμεί με το gram mole που χρησιμοποιείται στη χημεία).

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΟΝΑΔΩΝ (ΑΓΓΛΟΣΑΞΩΝΙΚΟ)

- Χρόνος \rightarrow βασική μονάδα το δευτερόλεπτο (s)
- Μήκος \rightarrow βασική μονάδα το πόδι (ft) \rightarrow Είναι ίσο με 0.3048 m
- Μάζα \rightarrow βασική μονάδα είναι η λίβρα μάζας (lb_m) \rightarrow Είναι ίση με 0.45359237 kg
- Θερμοκρασία \rightarrow βασική μονάδα το rankine (R) \rightarrow Είναι με 1,8 K
- Ποσότητα ουσίας \rightarrow βασική μονάδα η γραμμομοριακή λίβρα ($lb\ mol$) \rightarrow Είναι ίση με 453,59237 mol

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

ΔΥΝΑΜΗ

Η μονάδα δύναμης είναι το newton (N) και προκύπτει από τον δεύτερο νόμο του Newton:

$$F = m a \quad \rightarrow$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

Άρα η μονάδα δύναμης είναι παράγωγη μονάδα των μονάδων μάζας, μήκους και χρόνου!

Όταν $a = g$ (επιτάχυνση της βαρύτητας) τότε η δύναμη αναφέρεται και ως **βάρος**.

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

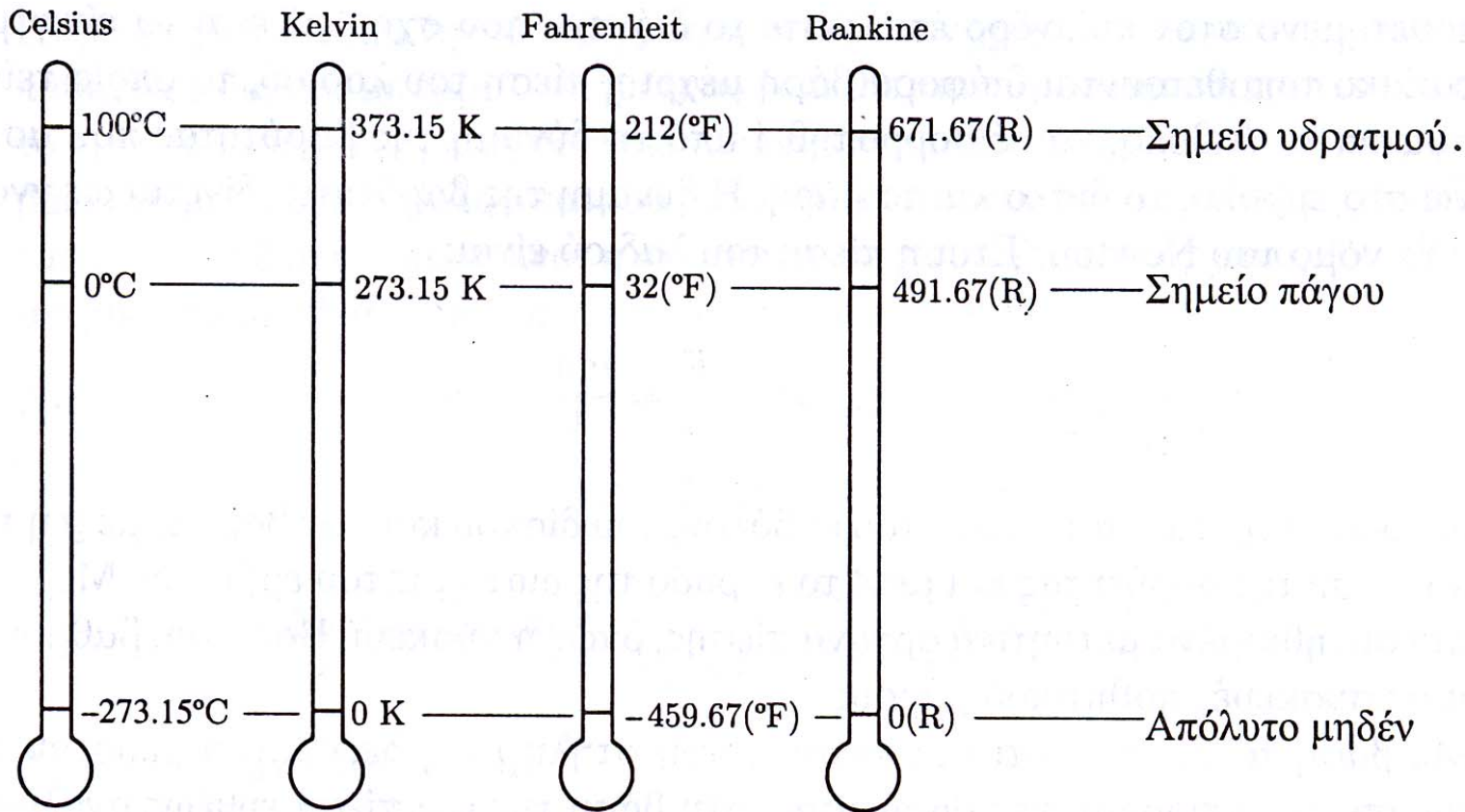
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θερμοκρασία μετριέται με γυάλινα θερμόμετρα που περιέχουν κάποιο υγρό το οποίο διαστέλλεται όταν θερμαίνεται. Ο τρόπος με τον οποίο αντιστοιχίζονται αριθμητικές τιμές στους βαθμούς της θερμότητας είναι αυθαίρετος.

Στην κλίμακα Celsius το σημείο πάγου (σημείο πήξης του νερού σε περιβάλλον κορεσμένου αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση) αντιστοιχεί στο μηδέν και το σημείο ατμού (δηλαδή το σημείο βρασμού του καθαρού νερού σε ατμοσφαιρική πίεση) στο 100. Μπορεί κανείς να δημιουργήσει ένα βαθμονομημένο θερμόμετρο βυθίζοντάς το σε ένα λουτρό πάγου και σημειώνοντας το ύψος του υγρού ως σημείο μηδέν, και κατόπιν βυθίζοντάς το σε νερό που βράζει και σημειώνοντας το ύψος του υγρού ως σημείο 100. Η απόσταση ανάμεσα στα δύο ύψη του υγρού διαιρεμένη σε 100 ίσα μέρη αντιπροσωπεύει 1 βαθμό.

Όλα τα θερμόμετρα ανεξαρτήτως του ρευστού που περιέχουν δίνουν την ίδια ένδειξη για το μηδέν και το εκατό της κλίμακας εφόσον βαθμονομηθούν με τον τρόπο που αναφέραμε. Οι ενδιάμεσες τιμές όμως εξαρτώνται από το εμπριέχων υγρό του θερμομέτρου.

Η κλίμακα kelvin βασίζεται στο ιδανικό αέριο ως θερμομετρικό ρευστό.



Σχήμα 1.1: Σχέσεις ανάμεσα στις θερμοκρασιακές κλίμακες.

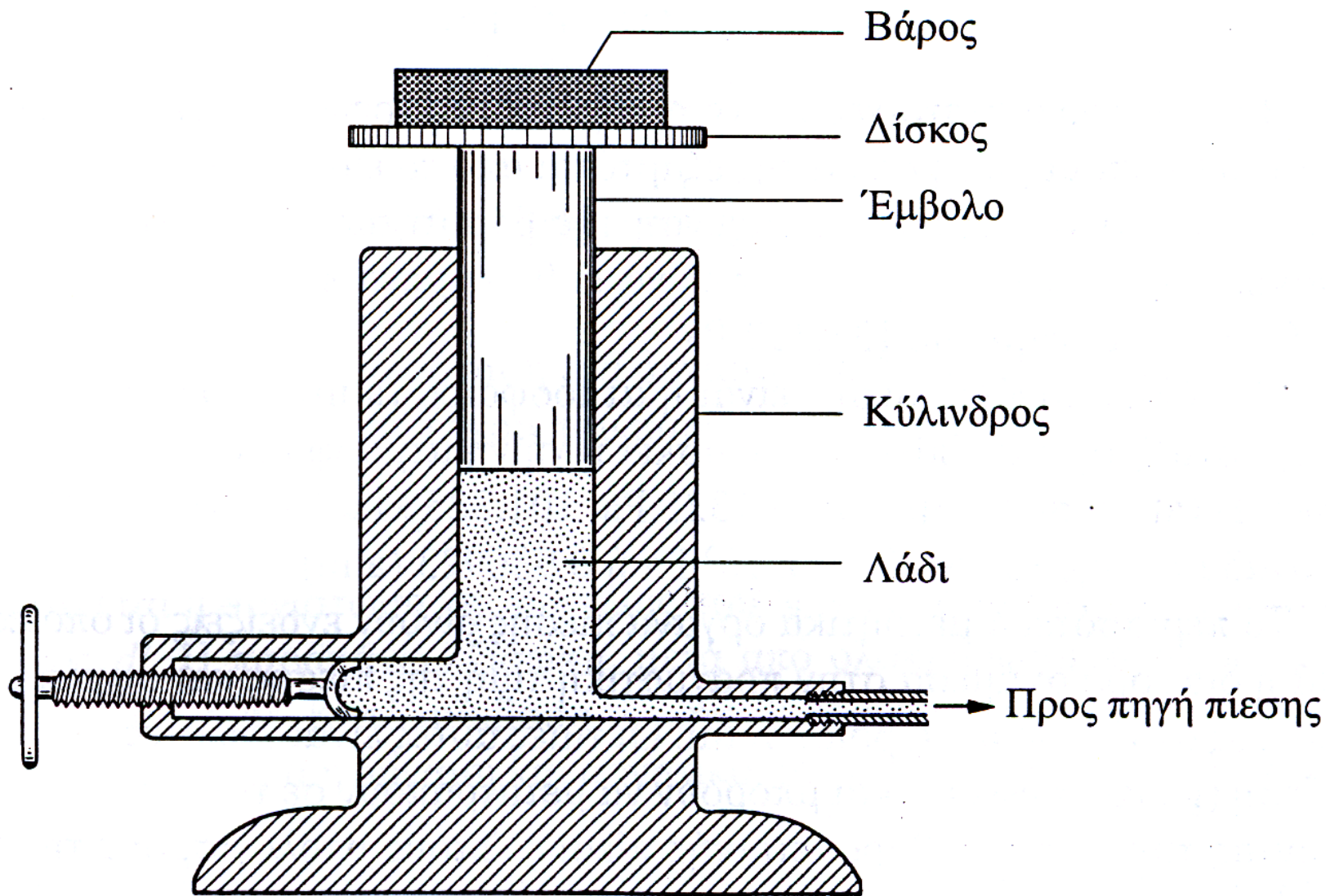
Στη θερμοδυναμική όταν γίνεται αναφορά στην θερμοκρασία πάντα εννοείται η απόλυτη θερμοκρασία!

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

ΠΙΕΣΗ

Η πίεση ορίζεται ως η δύναμη που εξασκείται σε ένα σώμα ανά μονάδα εμβαδού επιφανείας. Η βασική μονάδα πίεσης είναι το pascal (Pa) και είναι ίσο με 1 N m^{-2} .

Η πίεση μετριέται συνήθως με συσκευές οι οποίες βαθμονομούνται από συσκευές παθητικού βάρους.



Σχήμα 1.2: Συσκευή παθητικού βάρους.

Από τη συσκευή παθητικού βάρους προκύπτει ότι μια κατακόρυφη στήλη ενός δεδομένου ρευστού ασκεί λόγω βαρύτητας στη βάση της μια πίεση ευθέως ανάλογη του ύψους της στήλης → Η πίεση εκφράζεται ως ισοδύναμο ύψος μιας στήλης ρευστού

Το συμπέρασμα αυτό είναι η αρχή λειτουργίας των μανομέτρων!

ΠΡΟΣΟΧΗ: Τα περισσότερα μετρητικά όργανα πίεσης δίνουν ενδείξεις οι οποίες είναι η διαφορά μεταξύ της πραγματικής τιμής πίεσης και της πίεσης του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται. Οι τιμές αυτές της πίεσης είναι γνωστές ως ‘σχετική’ πίεση (gauge pressure) και η απόλυτη τιμή της πίεσης προκύπτει με την άθροιση της βαρομετρικής πίεσης. Στη θερμοδυναμική χρησιμοποιούνται πάντα τιμές απόλυτης πίεσης

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

ΕΡΓΟ

Κάθε φορά που μια δύναμη δρα πάνω σε ένα σώμα για συγκεκριμένη απόσταση παράγεται έργο. Το έργο ορίζεται ως:

$$dW = F dl$$

Κατά σύμβαση το έργο θεωρείται θετικό όταν η μετακίνηση γίνεται στη φορά της δύναμης και αρνητικό όταν δύναμη και μετακίνηση έχουν αντίθετη φορά.

Στη θερμοδυναμική το έργο παράγεται συνήθως με μεταβολή του όγκου ενός ρευστού. Σε αυτήν την περίπτωση το έργο ορίζεται ως εξής:

$$dW = -P A d(V/A) \text{ και όταν η διατομή είναι σταθ.}$$

$$dW = -P dV$$

Το αρνητικό πρόσημο προκύπτει λόγω της σύμβασης που ορίσαμε προηγουμένως. Όταν το ρευστό συμπιέζεται η δύναμη και η μετακίνηση έχουν την ίδια φορά, και άρα το έργο είναι θετικό. Εφόσον όμως ο όγκος μειώνεται το αρνητικό πρόσημο χρειάζεται ώστε το έργο να εμφανίζεται θετικό. Στην εκτόνωση το έργο είναι αρνητικό.

Το έργο δεν αποθηκεύεται ποτέ σε ένα σώμα παρά μόνο με τη μορφή ενέργειας!

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Μία πολύ σημαντική παράμετρος στη θερμοδυναμική είναι η ενέργεια. Η ενέργεια έχει πολλούς ορισμούς αλλά η απλούστερη προκύπτει από τη μηχανική και είναι η εξής:

Ενέργεια είναι η ικανότητα ενός σώματος να παράγει έργο (ενέργεια από τις λέξεις *εν έργο*)

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

Η θερμότητα προέκυψε από την εμπειρική παρατήρηση ότι όταν ένα θερμό αντικείμενο έρχεται σε επαφή με ένα ψυχρό το πρώτο κρυώνει και το δεύτερο θερμαίνεται και άρα κάτι θα πρέπει να μεταφέρεται από το ένα αντικείμενο στο άλλο. Αυτό που μεταφέρεται ονομάζεται θερμότητα και συμβολίζεται με Q . Η θερμότητα μεταφέρεται κατά σύμβαση πάντα από υψηλότερη θερμοκρασία σε μία χαμηλότερη.

Προκύπτει λοιπόν με βάση τον παραπάνω συλλογισμό ότι η θερμοκρασία είναι η κινητήρια δύναμη μεταφοράς ενέργειας σε μορφή θερμότητας. Στην πραγματικότητα ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας είναι ανάλογος της θερμοκρασιακής διαφοράς.

Στην θερμοδυναμική η θερμότητα δεν θεωρείται ποτέ αποθηκευμένη σε ένα σώμα. Η θερμότητα όπως και το έργο εμφανίζεται μόνο με τη μορφή ενέργειας σε κίνηση από ένα σώμα στο άλλο ή ανάμεσα σε ένα σύστημα και το περιβάλλον του. Όταν σε ένα σώμα προσδίδεται θερμότητα αυτή αποθηκεύεται είτε ως δυναμική είτε ως κινητική ενέργεια των ατόμων και μορίων που αποτελούν το σώμα.

ΔΙΑΣΤΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Κάθε φυσικό μέγεθος βρίσκεται σε ορισμένη σχέση προς τα βασικά μεγέθη και μπορεί να παρασταθεί ως συνάρτηση αυτών. Αν τα βασικά μεγέθη είναι το μήκος, η μάζα και ο χρόνος τότε ισχύει:

$$[\Phi] = \{L^a M^b T^c\}$$

Η σχέση αυτή ονομάζεται εξίσωση διαστάσεων του μεγέθους Φ ως προς τα μεγέθη L , M , και T . Οι εκθέτες των βασικών μεγεθών αποτελούν τις *διαστάσεις* του φυσικού μεγέθους Φ .

Ο ορισμός των παράγωγων φυσικών μεγεθών στηρίζεται στην αρχή της διαστατικής ομοιογένειας των φυσικών τύπων. Σύμφωνα με την αρχή αυτή οι φυσικοί τύποι είναι διαστατικά ομοιογενείς ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο σύστημα μονάδων και άρα έτσι μπορεί κανείς να ελέγξει την ορθότητα των τύπων.

ΒΑΣΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ:

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

Η μονάδα θερμότητας είναι το joule (J) που είναι η μονάδα ενέργειας του SI ($1\text{J} = 1\text{ Nm}$).

Μέχρι το 1930 περίπου όμως οι ορισμοί των μονάδων θερμότητας βασίζονταν στις θερμοκρασιακές μεταβολές μιας μονάδας μάζας νερού. Έτσι χρησιμοποιούταν η θερμίδα (cal) που θεωρούταν η θερμότητα που απαιτείται να μεταφερθεί σε ένα γραμμάριο νερού για να αυξήσει την θερμοκρασία του κατά $1\text{ }^\circ\text{C}$. Στο Αγγλοσαξωνικό σύστημα η μονάδα θερμότητας ορίστηκε η βρετανική θερμική μονάδα Btu (British thermal unit) που είναι η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται να μεταφερθεί σε μία lb_m για να αυξηθεί η θερμοκρασία κατά $1\text{ }^\circ\text{F}$.

Ισχύει ότι

$$1\text{ cal} = 4,1840\text{ J}$$

$$1\text{ Btu} = 1055,04\text{ J}$$

Ο 1ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:

ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΤΟΥ JOULE

Μεταξύ 1840 –1878 στην κορύφωση της βιομηχανικής επανάστασης ο J. P. Joule πραγματοποίησε μια σειρά πολύ απλών πειραμάτων μεγάλης ακριβείας. Το πιο γνωστό του πείραμα αφορά την τοποθέτηση γνωστών ποσοτήτων νερού σε καλά μονωμένο δοχείο με μηχανική ανάδευση. Μετά από μέτρηση του καταναλώμενου έργου στον αναδευτήρα και καταγραφή της μεταβολής της θερμοκρασίας του νερού προέκυψε αντιστοιχία μεταξύ των. Προέκυψε επίσης ότι αν το θερμό νερό ερχόταν σε επαφή με ένα ψυχρότερο σώμα, αποκτούσε και πάλι την αρχική του θερμοκρασία. → **Απεδείχθη λοιπόν ότι υπάρχει συγκεκριμένη ποσοτική σχέση μεταξύ έργου και θερμότητας και αυτό σημαίνει ότι η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας!!!**

ΓΕΝΝΑΤΑΙ ΤΟ ΕΡΩΤΗΜΑ → ΤΙ ΓΙΝΕΤΑΙ Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΟΥ ΠΡΟΣΤΙΘΕΤΑΙ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΜΟΡΦΗ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΙΤΑΙ ΜΕ ΜΟΡΦΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ!

Ο 1ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:

Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η εσωτερική ενέργεια ορίζεται ως η ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα σύστημα μέσω των μικροσκοπικών συστατικών του συστήματος (άτομα, μόρια, κλπ).

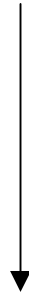
Η εσωτερική ενέργεια δεν έχει σχέση με την μακροσκοπική θέση (δυναμική ενέργεια) ή κίνηση (κινητική ενέργεια) του συστήματος. Αυτές οι μορφές ενέργειας καλούνται Εξωτερική ενέργεια.

ΠΡΟΣΟΧΗ → Η εσωτερική ενέργεια είναι όμως κινητική ενέργεια μορίων και δυναμική ενέργεια που οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις!

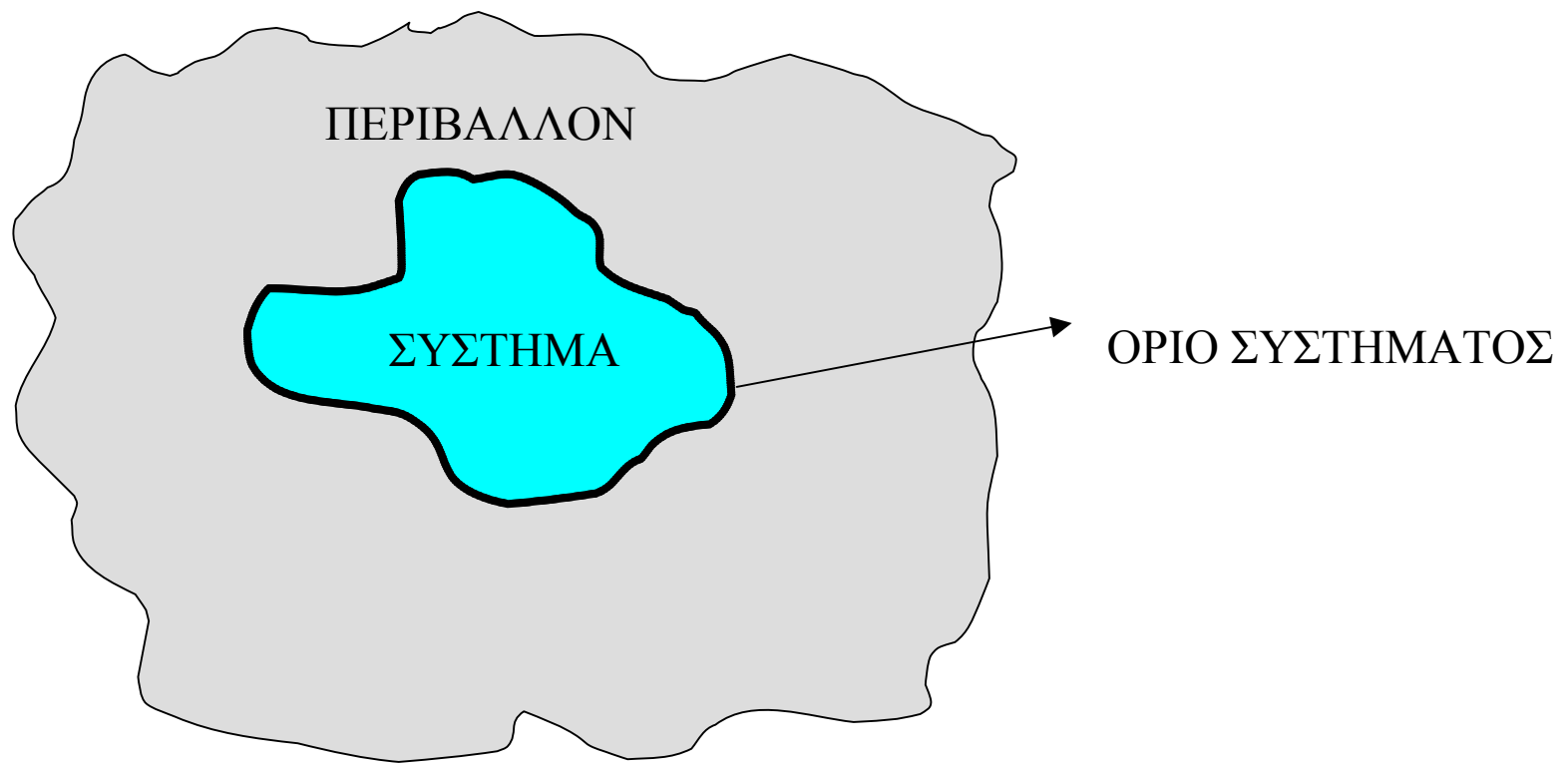
Ο 1ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:

ΟΡΙΣΜΟΣ

Αν και η ενέργεια έχει πολλές μορφές η ολική ποσότητά της είναι σταθερή και όταν χάνεται ενέργεια σε μια μορφή εμφανίζεται ταυτόχρονα με άλλες μορφές



Η εφαρμογή του 1ου νόμου σε μία διεργασία επιβάλλει το διαχωρισμό της περιοχής της διεργασίας σε δυο μέρη : το *σύστημα* και το *περιβάλλον* του.



Κλειστό σύστημα \rightarrow Στο ΟΣ δεν επιτρέπεται να διέρχεται μάζα

Απομονωμένο σύστημα \rightarrow Το ΟΣ είναι αδιαπέραστο και από μάζα και από ενέργεια

Ανοιχτό σύστημα \rightarrow Το ΟΣ διαπερνάται από μάζα

ΠΡΟΣΟΧΗ \rightarrow **ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ** και **ΕΡΓΟ** αναφέρονται σε ενέργεια σε κίνηση ακριβώς πάνω στο ΟΣ.

Ο 1ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:

ΟΡΙΣΜΟΣ

Ο 1ος νόμος δεν αφορά μόνο ένα σύστημα αλλά και το περιβάλλον του. Οπότε ισχύει ότι:

$$\Delta(\text{ενέργεια συστήματος}) + \Delta(\text{ενέργεια περιβάλλοντος}) = 0$$

Αν το σύστημα είναι κλειστό δεν υπάρχει μεταφορά εσωτερικής ενέργειας λόγω μεταβολής της μάζας \rightarrow οποιαδήποτε ανταλλαγή ενέργειας γίνεται με θερμότητα ή έργο. Ισχύει λοιπόν ότι

$$\Delta(\text{ενέργεια περιβάλλοντος}) = \pm Q \pm W$$

$$\Delta(\text{ενέργεια συστήματος}) = \Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P$$

$$\rightarrow \Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P = \pm Q \pm W$$

Κατά σύμβαση της IUPAC το έργο και η θερμότητα είναι θετικά όταν δίνονται από το περιβάλλον στο σύστημα

$$\Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

Ο 1ος ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:

ΟΡΙΣΜΟΣ

Σε κλειστά συστήματα πραγματοποιούνται συχνά διεργασίες που δεν προκαλούν καμία μεταβολή στην εξωτερική ενέργεια, παρά μόνο στην εσωτερική:

$$\Delta U^t = Q + W$$

Για διαφορικές μεταβολές

$$dU^t = dQ + dW$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ

$$\Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

Από την μαθηματική εξίσωση του 1ου νόμου προκύπτει ότι το πρώτο σκέλος χαρακτηρίζει μεταβολές των χαρακτηριστικών του συστήματος ενώ το δεύτερο χαρακτηρίζει μεταβολές της ενέργειας του περιβάλλοντος.

Η εσωτερική ενέργεια παριστάνει μεταβολές σε μοριακό ή μικροσκοπικό επίπεδο ή αλλιώς στην εσωτερική ή *θερμοδυναμική κατάσταση* του συστήματος. Η θερμοδυναμική κατάσταση καθορίζεται από τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος (θερμοκρασία, πίεση, πυκνότητα). Οι ιδιότητες αυτές δεν εξαρτώνται από την ιστορία του συστήματος αλλά από τις συνθήκες που επικρατούν τη δεδομένη χρονική στιγμή στο σύστημα. Οι ποσότητες που εμπίπτουν σε μια τέτοια κατηγοριοποίηση καλούνται **ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ**.

Το έργο και η θερμότητα εξαρτώνται από τη φύση της διεργασίας και δεν είναι καταστατικές συναρτήσεις. Επιπροσθέτως εξαρτώνται πλήρως από την ιστορία του συστήματος. Σημειώστε ότι ο χρόνος δεν αποτελεί θερμοδυναμική συντεταγμένη αλλά η μεταβολή του είναι αναπόφευκτη όποτε μεταφέρεται θερμότητα ή επιτελείται έργο!

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ

Το διαφορικό μιας καταστατικής συνάρτησης παριστάνει μία απειροελάχιστη μεταβολή στην τιμή της. Η ολοκλήρωση αυτού του διαφορικού οδηγεί σε μια πεπερασμένη διαφορά ανάμεσα στα όρια του ολοκληρώματος.

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \Delta P$$

Τα διαφορικά του έργου και της θερμότητας δεν είναι απειροελάχιστες μεταβολές στην τιμή αλλά απειροελάχιστες **ποσότητες** και όταν ολοκληρώνονται δίνουν πεπερασμένες ποσότητες και όχι πεπερασμένες διαφορές!

$$\int dQ = Q$$

$$\int dW = W$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ

Προκύπτει λοιπόν ότι παρόλο που σε διαφορετικές διεργασίες το έργο και η θερμότητα διαφέρουν, σε ένα κλειστό σύστημα το άθροισμά τους είναι πάντοτε το ίδιο για όλες τις διεργασίες! → Η εσωτερική ενέργεια είναι μία καταστατική συνάρτηση, εξαρτάται δηλαδή μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος!!!

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Με τον όρο ιδιότητα συστήματος εννοούμε κάθε μακροσκοπικό χαρακτηριστικό του συστήματος (μάζα, όγκος, εσωτερική ενέργεια, πίεση, θερμοκρασία).

Οι αριθμητικές τιμές των ιδιοτήτων ενός συστήματος όπως είπαμε πριν εξαρτώνται μόνο από την κατάσταση του συστήματος και όχι την ιστορία του, και σε πολλές περιπτώσεις είναι άμεσα μετρήσιμες.

Οι ιδιότητες κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

Εκτατικές → εξαρτώνται από την έκταση ή τη μάζα του συστήματος

Εντατικές → είναι ανεξάρτητες της μάζας ή της έκτασης του συστήματος

Ειδικές → είναι ο λόγος μιας εκτατικής ιδιότητας ως προς την μάζα του συστήματος (αποτελούν εντατικές ιδιότητες)

Γραμμομοριακές → είναι ο λόγος μιας εκτατικής ιδιότητας ως προς τον ολικό αριθμό των γραμμομρίων του συστήματος (αποτελούν επίσης εντατικές ιδιότητες)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ 1ου ΝΟΜΟΥ

Ένα αέριο περιέχεται στο εσωτερικό ενός κυλίνδρου και περιορίζεται από ένα έμβολο. Η αρχική πίεση του αερίου είναι 7 bar και ο όγκος είναι 0.10 m^3 . Το έμβολο συγκρατείται από σύρτες που βρίσκονται στο τοίχωμα του κυλίνδρου. Η συσκευή τοποθετείται σε κενό. Ποια είναι η ενεργειακή μεταβολή της συσκευής, αν οι σύρτες απομακρυνθούν ξαφνικά ώστε το αέριο να εκτονωθεί στο διπλάσιο του αρχικού του όγκου; Στο τέλος της διεργασίας το έμβολο συγκρατείται ξανά από σύρτες.

Λύση :

A) Το πρόβλημα αναφέρεται στη συνολική συσκευή \rightarrow Άρα το σύστημα είναι το αέριο, το έμβολο και τον κύλινδρο.

B) Δεν δρα εξωτερική δύναμη \rightarrow Δεν υφίσταται έργο ($W=0$)

Γ) Το σύστημα είναι σε κενό \rightarrow Δεν μεταφέρεται θερμότητα. ($Q=0$)

Από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει ότι η ολική ενέργεια του συστήματος παραμένει αμετάβλητη. Άρα αφού δεν υπάρχει έργο και θερμότητα η ενεργειακή μεταβολή του συστήματος είναι 0!

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ 1ου ΝΟΜΟΥ

Ένα αέριο περιέχεται στο εσωτερικό ενός κυλίνδρου και περιορίζεται από ένα έμβολο. Η αρχική πίεση του αερίου είναι 7 bar και ο όγκος είναι 0.10 m^3 . Το έμβολο συγκρατείται από σύρτες που βρίσκονται στο τοίχωμα του κυλίνδρου. Η συσκευή τοποθετείται σε ατμοσφαιρική πίεση 101.3 kPa. Ποια είναι η ενεργειακή μεταβολή της συσκευής, αν οι σύρτες απομακρυνθούν ξαφνικά ώστε το αέριο να εκτονωθεί στο διπλάσιο του αρχικού του όγκου; Στο τέλος της διεργασίας το έμβολο συγκρατείται ξανά από σύρτες. Να υποθεθεί ότι η μεταφορά θερμότητας μεταξύ συσκευής και ατμόσφαιρας είναι εξαιρετικά αργή σε σχέση με την ταχύτητα της διεργασίας.

Λύση :

A) Το πρόβλημα αναφέρεται στη συνολική συσκευή \rightarrow Άρα το σύστημα είναι το αέριο, το έμβολο και τον κύλινδρο.

B) Η θερμότητα είναι πάλι μηδέν λόγω της αργής μεταφοράς

Γ) Τώρα όμως παράγεται έργο σπρώχνοντας τον αέρα της ατμόσφαιρας.

Έστω ότι A η επιφάνεια του εμβόλου. Η δύναμη που ασκείται στο έμβολο από την ατμόσφαιρα είναι $F = P_{\text{atm}} A$. Το έργο που παράγεται ισούται με το γινόμενο της δύναμης επί τη μετακίνηση του εμβόλου. Η μετακίνηση του εμβόλου είναι ίση με τη μεταβολή του όγκου του αερίου δια την επιφάνεια του εμβόλου \rightarrow

$$\Delta l = \Delta V / A$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ 1ου ΝΟΜΟΥ

Το έργο που παράγεται από το σύστημα είναι :

$$F \Delta l = P_{\text{atm}} A \Delta V / A = P_{\text{atm}} \Delta V =$$
$$101.3 (0.2 - 0.1) = 10.13 \text{ kPa m}^3$$

Επειδή η φορά της δύναμης είναι αντίθετη στη φορά της μετακίνησης τι ισχύει;

Το έργο είναι αρνητικό!

$$W = -10.13 \text{ kPa m}^3$$

Οπότε αν εφαρμόσουμε τον 1ο νόμο έχουμε:

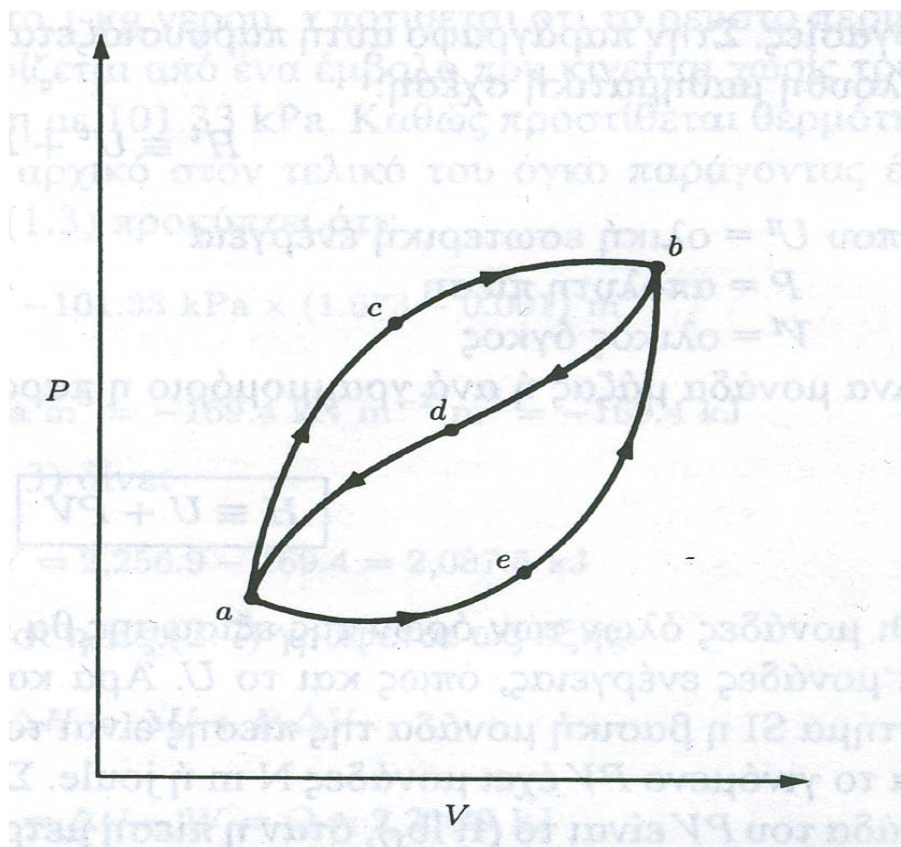
$$\Delta U^t = Q + W \Rightarrow$$

$$\Delta U^t = 0 - 10.13 = -10.13 \text{ kPa m}^3$$

Συμπέρασμα. Η ολική ενέργεια του συστήματος έχει μειωθεί κατά ένα ποσό ίσο με το έργο που αποδόθηκε στο περιβάλλον.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ 1ου ΝΟΜΟΥ

Όταν ένα σύστημα μεταφέρεται από μια κατάσταση a σε μια κατάσταση b όπως στο σχήμα ακολουθώντας τη διαδρομή acb , τότε εισέρχεται στο σύστημα θερμότητα ίση με 100 J και το σύστημα παράγει έργο ίσο με 40 J . Πόση θερμότητα εισέρχεται στο σύστημα κατά μήκος της διαδρομής aeb αν το σύστημα παράγει έργο 20 J ; Το σύστημα επιστρέφει στο a ακολουθώντας τη διαδρομή bda . Εάν στο σύστημα παράγεται έργο 30 J , τότε το σύστημα απορροφά ή απελευθερώνει θερμότητα και πόση;



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ 1ου ΝΟΜΟΥ

A) Εφαρμόζουμε τον 1ο νόμο για τη διαδρομή ab

$$\Delta U_{ab}^t = Q_{acb} + W_{acb} = 100 - 40 = 60 \text{ J}$$

Η ποσότητα αυτή παριστάνει τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας για τη μεταβολή της κατάστασης από το a στο b και ισχύει για οποιαδήποτε διαδρομή.

Για την διαδρομή aeb ισχύει ότι

$$\Delta U_{ab}^t = Q_{aeb} + W_{aeb} = Q_{aeb} - 20 = 60 \Rightarrow Q_{aeb} = 80 \text{ J}$$

B) Για τη διαδρομή bda εφαρμόζοντας πάλι τον 1ο νόμο έχουμε ότι

$$\Delta U_{ba}^t = -\Delta U_{ab}^t = -60 = Q_{bda} + W_{bda} = Q_{bda} + 30 \Rightarrow Q_{bda} = -90 \text{ J}$$

Που σημαίνει ότι το σύστημα απελευθερώνει ενέργεια.

ΜΙΑ ΝΕΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ:

Η ΕΝΘΑΛΠΙΑ

Σε πολλές περιπτώσεις η εσωτερική ενέργεια δεν είναι χρηστικό μέγεθος για την περιγραφή πολλών πρακτικών εφαρμογών. Χρειάζεται τότε να οριστούν άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες που να συνδέονται με την εσωτερική ενέργεια. Μία εξ αυτών των ιδιοτήτων είναι η Ενθαλπία η οποία ορίζεται ως:

$$H^t \equiv U^t + PV^t$$

Η ενθαλπία είναι σημαντική ιδιότητα στη θερμοδυναμική γιατί το άθροισμα $U^t + PV^t$ εμφανίζεται πολύ συχνά σε προβλήματα που περιλαμβάνουν διεργασίες ροής.

Στη διαφορική μορφή της η ενθαλπία δίνεται ως $dH = dU + d(PV)$ και για μία διαφορική μεταβολή με ολοκλήρωση προκύπτει ότι

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Ιδιότητες της ενθαλπίας :

- 1) Είναι καταστατική συνάρτηση
- 2) Είναι εκτατική ιδιότητα (η ειδική και η γραμμομοριακή ενθαλπία είναι εντατική ιδιότητα)

ΜΙΑ ΝΕΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ:

Η ΕΝΘΑΛΠΙΑ

Παράδειγμα:

Να υπολογιστούν τα ΔU και ΔH για την εξάτμιση 1 kg νερού σε σταθερή θερμοκρασία 100°C και σταθερή πίεση 101.33 kPa. Οι ειδικοί όγκοι του υγρού και του ατμού στις συνθήκες αυτές είναι 0.00104 m³ kg⁻¹ και 1.673 m³ kg⁻¹. Για τη μεταβολή αυτή προστίθεται στο νερό θερμότητα ίση με 2256.9 kJ.

Ως σύστημα θεωρούμε το 1 kg νερού. Υποθέτουμε ότι το ρευστό περιέχεται σε έναν κύλινδρο και περιορίζεται από ένα έμβολο που κινείται χωρίς τριβές και ασκεί μια σταθερή πίεση ίση με 101.33 kPa. Με την προσθήκη θερμότητας το νερό διαστέλλεται από τον αρχικό στον τελικό του όγκο και έτσι παράγεται έργο στο έμβολο.

$$W = -P\Delta V = -101.33 (1.673 - 0.001) = -169.4 \text{ kPa m}^3 = -169.4 \text{ k N m}^{-2} \text{ m}^3 = -169.4 \text{ kJ}$$

Εφόσον η θερμότητα είναι 2256.9 kJ έχουμε με τον 1ο νόμο ότι

$$\Delta U = Q + W = 2256.9 - 169.4 = 2087.5 \text{ kJ}$$

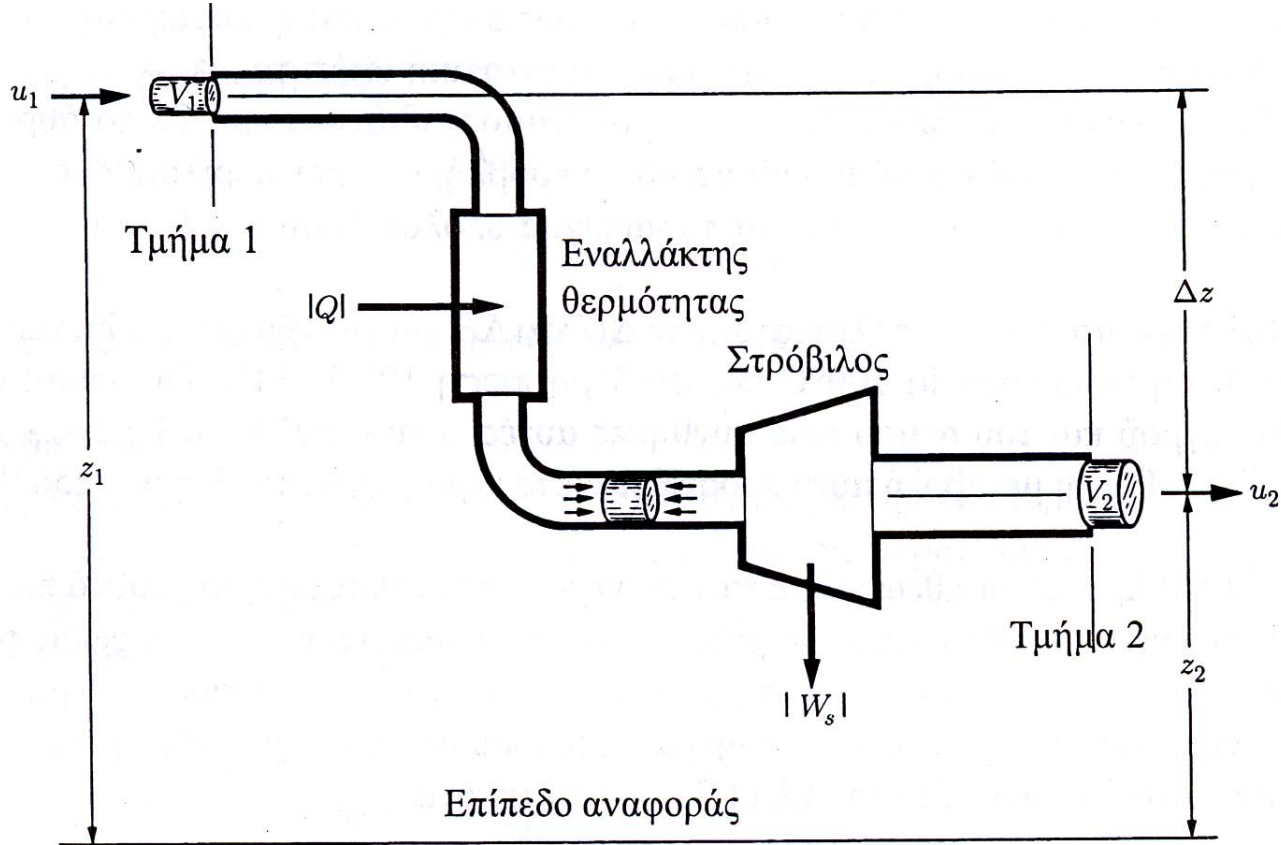
Για την περίπτωση της ενθαλπίας έχουμε ότι $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ και επειδή η πίεση παραμένει σταθερή τότε

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U - W = Q = 2256.9$$

ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Ο πρώτος νόμος όπως τον περιγράψαμε μαθηματικά περιορίζεται σε διεργασίες που δεν περιλαμβάνουν ροή (σταθερής μάζας) αλλά μόνο μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας. Στη βιομηχανία όμως πολύ συχνά απαντώνται διεργασίες στις οποίες ένα ρευστό ρέει σε μόνιμη κατάσταση μέσα στα μηχανήματα. Ας δούμε τώρα μια εξιδανικευμένη περίπτωση όπου υπάρχει σταθεροποιημένη ροή σε μόνιμη κατάσταση → οι ρυθμοί ροής δεν μεταβάλλονται με το χρόνο → δεν υπάρχει συσσώρευση μάζας ή ενέργειας σε κανένα σημείο του συστήματος.



Ως σύστημα θεωρούμε μία μονάδα μάζας ρευστού και ας δούμε τώρα τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα σε αυτή τη μονάδα μάζας καθώς ρέει μέσα στη συσκευή από το τμήμα 1 στο τμήμα 2.

1) Η μεταβολή της κινητικής ενέργειας της μονάδας μάζας του ρευστού είναι:

$$\Delta E_K = \frac{1}{2} u_2^2 - \frac{1}{2} u_1^2 = \frac{1}{2} \Delta u^2$$

ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

ΠΡΟΣΟΧΗ → Η ταχύτητα εδώ ορίζεται ως η μέση ταχύτητα του ρευστού και είναι ίση με τον ογκομετρικό ρυθμό ροής δια την επιφάνεια διατομής

Η προσέγγιση αυτή είναι κατάλληλη για μια πλήρως ανεπτυγμένη τυρβώδη ροή που είναι πρακτικώς και η μόνη περίπτωση στην οποία η κινητική ενέργεια είναι σημαντικός παράγοντας.

Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας ρευστού ανάμεσα στα τμήματα 1 και 2 είναι:

$$\Delta E_p = z_2 g - z_1 g = g \Delta z$$

Οπότε ο 1ος νόμος στη γενική του μορφή είναι:

$$\Delta U + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z = Q + W$$

Όπου Q και W παριστάνουν όλη τη θερμότητα και το έργο που προσθαιρείται σε όλη τη μάζα του ρευστού

ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

ΠΡΟΣΟΧΗ: Το W και W_s είναι δύο διαφορετικά μεγέθη. Το W_s είναι το αξονικό έργο και ο όρος αξονικό δηλώνει το έργο εκείνο που παράγεται ή καταναλώνεται από το ρευστό που ρέει μέσα σε ένα μηχάνημα και μεταφέρεται από έναν άξονα που προεξέχει από το μηχάνημα ο οποίος περιστρέφεται ή εκτελεί παλινδρομική κίνηση. Το W_s είναι το έργο που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του μέσω του άξονα αυτού.

Το W αναφέρεται στο έργο που ανταλλάσσεται ανάμεσα στη μονάδα μάζας του ρευστού, η οποία θεωρείται ως σύστημα, και στο ρευστό που βρίσκεται στις δύο πλευρές της μάζας αυτής. Το έργο αυτό παράγεται ή καταναλώνεται λόγω δυνάμεων πίεσης στα άκρα της συσκευής. Στο τμήμα 1 το περιβάλλον δίνει έργο στο σύστημα που ισούται με το γινόμενο της δύναμης επί τη μετατόπιση. Στο τμήμα 2 το σύστημα προσδίδει έργο στο περιβάλλον που ισούται επίσης με το γινόμενο της δύναμης επί τη μετατόπιση. Έχουμε λοιπόν ότι

$$W_1 = F_1 l_1 = (P_1 A_1)(V_1/A_1) = P_1 V_1$$

$$W_2 = - F_2 l_2 = - (P_2 A_2)(V_2/A_2) = - P_2 V_2$$

Οπότε το συνολικό έργο στο σύστημα είναι:

$$W = W_s + P_1 V_1 - P_2 V_2$$

ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ
ΣΕ ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Οπότε με αντικατάσταση στον 1ο νόμο έχουμε:

$$\Delta U + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g\Delta z = Q + W_s + P_1V_1 - P_2V_2$$

$$\Delta U + \Delta(PV) + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g\Delta z = Q + W_s$$

Αλλά $\Delta U + \Delta(PV) = \Delta H$, οπότε προκύπτει ότι

$$\Delta H + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g\Delta z = Q + W_s$$

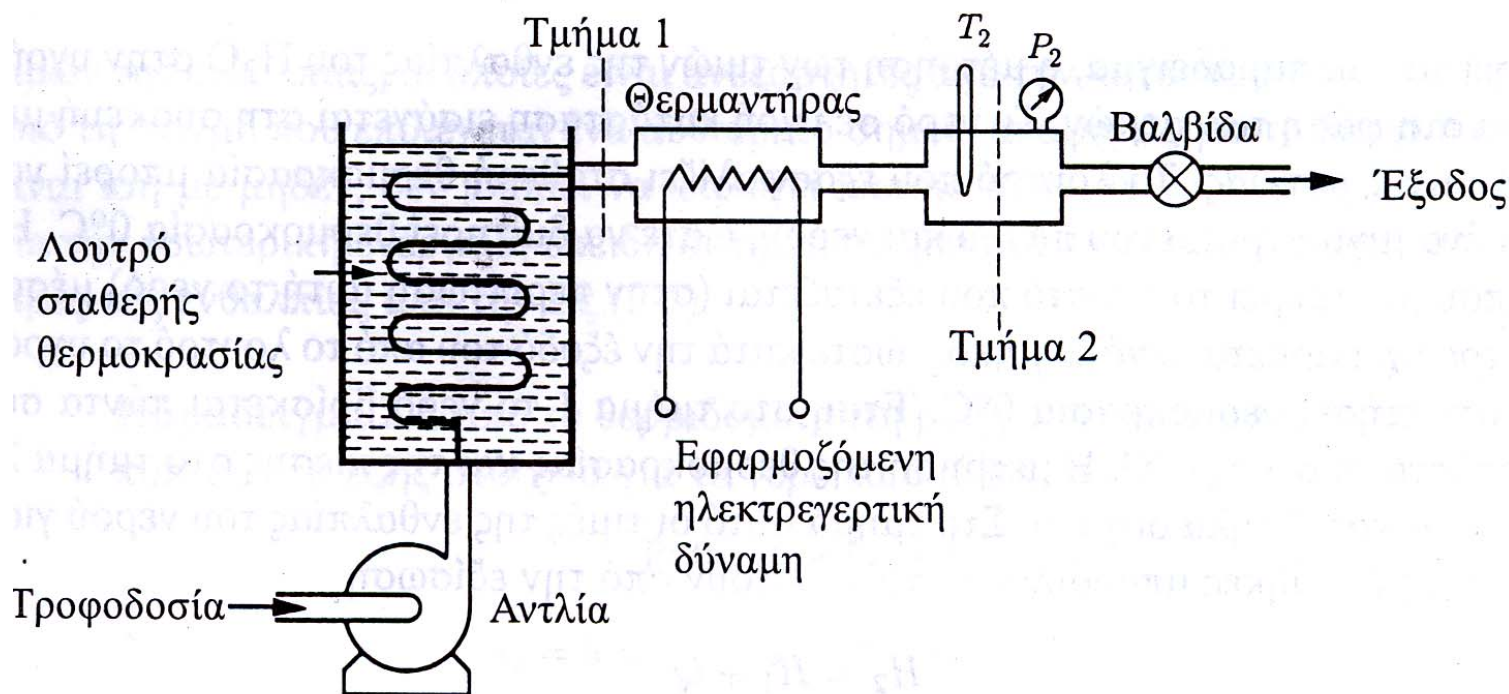
Στην περίπτωση που κινητική και δυναμική ενέργεια είναι αμελητέες τότε:

$$\Delta H = Q + W_s \text{ που είναι ισοδύναμη με } \Delta U^t = Q + W$$

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΟ ΡΟΗΣ

Ο 1ος νόμος με τη χρήση της ενθαλπίας αντί της εσωτερικής ενέργειας χρησιμοποιείται σε διεργασίες ροής. Στις περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές είναι απαραίτητες οι τιμές της ενθαλπίας. Όπως αναφέραμε η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση και ιδιότητα της ύλης και οι τιμές της εξαρτώνται μόνο από τις συνθήκες που επικρατούν στη συγκεκριμένη κατάσταση → είναι εφικτός ο προσδιορισμός της ενθαλπίας και ο καταχωρισμός των τιμών της σε πίνακες. Η ενθαλπία εργαστηριακά μετριέται εύκολα με ένα θερμιδόμετρο ροής.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΟ ΡΟΗΣ

Στο θερμιδόμετρο ροής ισχύουν τα εξής:

Το βασικό χαρακτηριστικό είναι ένας ηλεκτρικός θερμαντήρας βυθισμένος σε ένα ρευστό που ρέει. Η συσκευή είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε οι μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας να είναι αμελητέες από το τμήμα 1 στο τμήμα 2. Επιπλέον δεν επιτελείται αξονικό έργο στο σύστημα. Οπότε εφαρμόζοντας τον 1ο νόμο με χρήση της ενθαλπίας έχουμε ότι:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q$$

Σε περίπτωση που υπάρχει καλή μόνωση μπορεί να υπολογιστεί εύκολα η θερμότητα και κατά συνέπεια η μεταβολή της ενθαλπίας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

Στο θερμιδόμετρο ροής που συζητήσαμε προηγουμένως ισχύουν τα εξής στοιχεία για το νερό: Ρυθμός ροής 4.15 g s^{-1} , $t_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_2 = 3 \text{ bar}$

Ρυθμός προσθήκης θερμότητας από το θερμαντήρα 12740 W .

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας το νερό εξατμίζεται πλήρως. Να υπολογιστεί η ενθαλπία του ατμού σε θερμοκρασία $300 \text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 3 bar αν η ενθαλπία του νερού σε υγρή κατάσταση στους $0 \text{ }^\circ\text{C}$ είναι ίση με μηδέν.

Θεωρούμε ότι οι μεταβολές κινητικής και δυναμικής ενέργειας είναι ίσες με 0. Επίσης δεν παράγεται ή καταναλώνεται αξονικό έργο. Άρα από τον 1ο νόμο έχουμε:

$$H_2 - H_1 = Q \rightarrow H_2 = Q = (12740 \text{ J s}^{-1}) / (4.15 \text{ g s}^{-1}) = 3070 \text{ J/g}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

Αέρας σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 25 °C εισέρχεται σε ένα συμπιεστή με χαμηλή ταχύτητα και εξέρχεται σε πίεση 3 bar. Στη συνέχεια εισέρχεται σε ένα ακροφύσιο όπου και αποκτά ταχύτητα 600 m s⁻¹ στις αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Αν το έργο συμπίεσης είναι 240 kJ ανά kg αέρα, πόση θερμότητα θα πρέπει να απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια συμπίεσης.

Εφόσον ο αέρας επανέρχεται στις αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δεν έχουμε κάποια μεταβολή στην ενθαλπία του. Επιπλέον η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας θεωρούμε ότι είναι αμελητέα. Θεωρώντας επίσης την αρχική ταχύτητα του αέρα πολύ μικρή σε σχέση με την τελική προκύπτει από τον 1ο νόμο ότι:

$$Q = \frac{1}{2} u_2^2 - W_s$$

Οπότε έχουμε ότι $Q = 0.5 (600^2) - 240 = 180 - 240 = - 60 \text{ kJ / kg}^{-1}$

Έτσι για κάθε 1 kg αέρα που συμπιέζεται εκλύεται ποσότητα θερμότητας ίση με 60 kJ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

Νερό θερμοκρασίας 200 °F αντλείται από μία δεξαμενή αποθήκευσης με ρυθμό 50 (gal min⁻¹). Ο κινητήρας της αντλίας παρέχει έργο με ρυθμό 2 HP. Το νερό διέρχεται από έναν εναλλάκτη θερμότητας όπου αποβάλλει θερμότητα με ρυθμό 40000 (Btu min⁻¹) και μεταφέρεται σε μια δεύτερη δεξαμενή αποθήκευσης που βρίσκεται 50 ft υψηλότερα της πρώτης. Ποια θα είναι η θερμοκρασία του νερού στη δεύτερη δεξαμενή; Δίνεται η πυκνότητα του νερού στους 200 °F ως 60.1 lb_m ft⁻³.

Πρόκειται για διεργασία σταθεροποιημένης ροής σε μόνιμη κατάσταση οπότε εφαρμόζουμε τη γενική μορφή του 1ου νόμου με χρήση της ενθαλπίας.

Η αρχική και η τελική ταχύτητα του υγρού στις δεξαμενές είναι αμελητέες οπότε μεταβολή της κινητικής ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί 0.

$$1 \text{ ft}^3 = 7.48 \text{ gal}$$

Ο ρυθμός ροής είναι λοιπόν $50 \cdot (60.1 / 7.48) = 402 \text{ lb}_m \text{ min}^{-1}$ απ' όπου προκύπτει ότι

$Q = -40000/402 = -99.50 \text{ Btu lb}_m^{-1}$, $1 \text{ HP} = 42.41 \text{ Btu min}^{-1}$ οπότε το αξονικό έργο είναι

$$W_s = 2 \cdot 42.41 / 402 = 0.21 \text{ Btu lb}_m^{-1}$$

Εάν θεωρηθεί ότι η τοπική επιτάχυνση της βαρύτητας είναι 32.174 ft s^{-2} τότε η δυναμική ενέργεια είναι:

$$g/g_c * \Delta z = (32.174/32.174) * (50/778.16) = 0.06 \text{ Btu lb}_m^{-1}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ:

Από τον 1ο νόμο έχουμε ότι

$$\Delta H = Q + W_s - g/g_c * \Delta z = -99.35 \text{ Btu lb}_m^{-1}$$

Από τους πίνακες ατμού η ενθαλπία του νερού στους 200 °F είναι 168.09 Btu lb_m⁻¹ έτσι:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = H_2 - 168.09 = -99.35 \Rightarrow H_2 = 68.74 \text{ Btu lb}_m^{-1}$$

Οπότε τώρα πάμε πάλι στους πίνακες ατμού και βλέπουμε ότι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε αυτήν την τιμή της ενθαλπίας είναι 100.74 °F

Είναι επίσης εμφανές ότι η δυναμική ενέργεια και το αξονικό έργο εδώ είναι πολύ μικρές ποσότητες σε σχέση με τη θερμότητα και θα μπορούσαν να παραληφθούν.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Ο όρος ισορροπία δηλώνει γενικά μια στατική κατάσταση, δηλαδή την απουσία οποιασδήποτε μεταβολής (αλλαγής). Στη θερμοδυναμική όμως ισορροπία δεν σημαίνει μόνο αυτό αλλά επίσης σημαίνει και την απουσία οποιασδήποτε τάσης (προδιάθεσης) για αλλαγή σε μακροσκοπική κλίμακα. Επειδή γενικά η προδιάθεση για αλλαγή προκαλείται από κάποια κινητήρια δύναμη, η απουσία προδιάθεσης υποδηλοί και την απουσία κινητήριας δύναμης. Έτσι όλες οι δυνάμεις ενός τέτοιου συστήματος εξισορροπούνται μεταξύ τους. Το αν θα συμβεί μεταβολή σε ένα σύστημα εξαρτάται από την αντίστασή του και από την κινητήρια δύναμη. Πολλά συστήματα παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα ακόμα και κάτω από την επίδραση κινητήριων δυνάμεων μεγάλου μεγέθους επειδή η αντίστασή τους είναι μεγάλη.

Το είδος της μεταβολής εξαρτάται από το είδος της δύναμης:

Μηχανικές δυνάμεις

Θερμικές

Χημικές

Πυρηνικές

ηλεκτρομαγνητικές

Σε κατάσταση ισορροπίας όλες οι δυνάμεις εξισορροπούνται.

ΚΑΝΟΝΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

Γενικά έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα μαθήματα ότι η κατάσταση ενός ομογενούς ρευστού είναι καθορισμένη αν γνωρίζουμε τις τιμές δύο εντατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του (π.χ. πίεση και θερμοκρασία). Αντιθέτως σε συστήματα δύο φάσεων που είναι σε ισορροπία αρκεί να καθοριστεί η τιμή μίας μόνο τέτοιας μεταβλητής. Ένα μίγμα νερού – ατμού είναι σε ισορροπία στους 100 °C όταν και μόνο όταν η πίεση είναι 101.33 kPa. Αν μεταβληθεί η πίεση το σύστημα παύει να είναι σε ισορροπία χωρίς αντίστοιχη μεταβολή της θερμοκρασίας.

→ Προκύπτει το εξής ερώτημα: Υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών που πρέπει να καθοριστούν ώστε να προσδιοριστεί η εντατική κατάσταση ενός συστήματος;

Η απάντηση είναι ναι και προέκυψε από τον κανόνα των φάσεων που με θεωρητικούς υπολογισμούς εισήγαγε το 1875 ο Josiah Willard Gibbs στις ΗΠΑ.

$$F = 2 - \pi + N$$

Όπου F είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές (ή αλλιώς βαθμοί ελευθερίας), π είναι ο αριθμός φάσεων και N ο αριθμός των χημικών ουσιών στο σύστημα.

Η εντατική κατάσταση του συστήματος σε ισορροπία καθορίζεται αν προσδιοριστούν η θερμοκρασία, ή πίεση και οι συστάσεις όλων των φάσεων.

ΚΑΝΟΝΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

Ως φάση ορίζεται μία ομογενής περιοχή της ύλης \rightarrow π.χ. Αέριο ή μίγμα αερίων, υγρό ή διάλυμα υγρών, κρύσταλλος στερεού, κλπ. Για την εφαρμογή του κανόνα των φάσεων δεν είναι απαραίτητο να είναι μία φάση συνεχής \rightarrow

Ο κανόνας εφαρμόζεται και σε ασυνεχής φάσεις όπως μίγματα φυσαλίδων σε υγρό, κρυσταλλικά στερεά διεσπαρμένα σε υγρά ή αέρια κ.ο.κ. Στις περιπτώσεις αυτές συνυπάρχουν μία συνεχής φάση και μία ασυνεχής φάση (η διεσπαρμένη φάση).

Οποιαδήποτε μεταβολή των ιδιοτήτων συμβαίνει απαραίτητως στο όριο μεταξύ των δύο φάσεων.

Για να εφαρμοστεί ο κανόνας των φάσεων πρέπει απαραίτητως όλες οι φάσεις να βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Ο ελάχιστος αριθμός βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος είναι 0. Όταν $F=0$ τότε το σύστημα είναι αμετάβλητο και $\pi = 2+N$. Η τιμή του π είναι ο μέγιστος αριθμός φάσεων που μπορούν να υπάρξουν σε ισορροπία σε ένα σύστημα που περιέχει N χημικές ουσίες. Όταν $N=1$ (π.χ. νερό) τότε από τον κανόνα των φάσεων προκύπτει ότι $\pi = 3$, δηλαδή τρεις φάσεις είναι ο μέγιστος αριθμός φάσεων που συνυπάρχουν σε ισορροπία \rightarrow

Αυτό ορίζεται ως το τριπλό σημείο νερού ($T=0.01$ °C $P=0.0061$ bar). Οποιαδήποτε μεταβολή είτε στην πίεση είτε στην θερμοκρασία οδηγεί στην εξαφάνιση μίας τουλάχιστον φάσης!

ΚΑΝΟΝΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

Παράδειγμα:

Πόσους βαθμούς ελευθερίας έχουν τα παρακάτω συστήματα;

- 1) Νερό στην υγρή φάση σε ισορροπία με τους ατμούς του
- 2) Νερό στην υγρή φάση σε ισορροπία ατμού και αζώτου
- 3) Υγρό διάλυμα αλκοόλης σε νερό σε ισορροπία με τους ατμούς του.

1. Το σύστημα περιέχει μία χημική ουσία σε δύο φάσεις $\rightarrow F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 1 = 1$

Αυτό το αποτέλεσμα λέει ότι σε μία δεδομένη πίεση το νερό έχει ένα μόνο σημείο βρασμού, ή αλλιώς για κάθε θερμοκρασία υπάρχει μία συγκεκριμένη πίεση που το σύστημα ισορροπεί μεταξύ ατμού και υγρού. Για τυχαίο ζεύγος τιμών θερμοκρασίας και πίεσης το σύστημα δε βρίσκεται απαραίτητα σε ισορροπία.

2. Το σύστημα περιέχει δύο χημικές ουσίες και δύο φάσεις άρα: $F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$

Από το αποτέλεσμα προκύπτει ότι η προσθήκη ενός αδρανούς αερίου σε ένα σύστημα νερού σε ισορροπία μεταξύ ατμού και υγρού μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά του συστήματος. Η θερμοκρασία μπορεί να μεταβάλλεται ανεξάρτητα της πίεσης και αντιστρόφως. Όταν όμως καθοριστούν και οι δύο τιμές τότε το σύστημα ισορροπεί σε μία συγκεκριμένη σύσταση ατμών! Αν δεχτούμε επίσης ότι το άζωτο έχει αμελητέα διαλυτότητα στην υγρή φάση τότε αρκεί να οριστεί η σύσταση της αέριας φάσης.

ΚΑΝΟΝΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

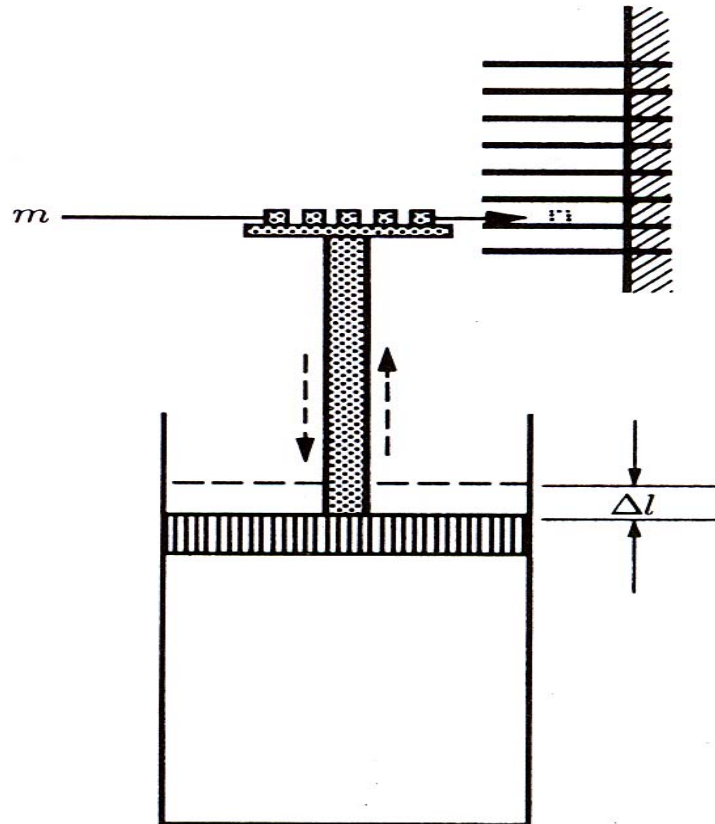
3. Το σύστημα περιέχει δύο χημικές ουσίες και δύο φάσεις άρα: $F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$

Οι μεταβλητές του κανόνα των φάσεων είναι η θερμοκρασία, η πίεση και οι συστάσεις των φάσεων.

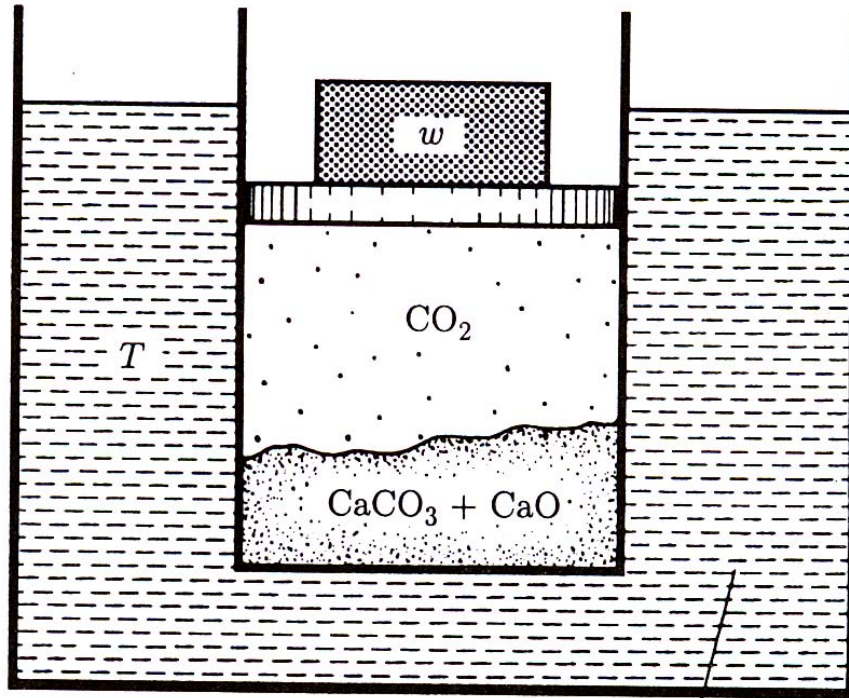
ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Μια διεργασία ορίζεται ως αντιστρεπτή όταν η κατεύθυνσή της μπορεί να αντιστραφεί σε οποιοδήποτε σημείο της με μία απειροελάχιστη μεταβολή των εξωτερικών συνθηκών.

Γενικά αντιστρεπτές διεργασίες ως επί το πλείστον δεν υφίστανται στη φύση αλλά στη θερμοδυναμική ο ορισμός τους διευκολύνει αφάνταστα τους υπολογισμούς και την ανάπτυξη εννοιών.



ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ



Θ ερμοκρασιακό λουτρό

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Συνοψίζοντας μια διεργασία περιγράφεται ως αντιστρεπτή όταν είναι απαλλαγμένη από τριβές, απομακρύνεται ελάχιστα από την ισορροπία (όλες οι μεταβολές είναι διαφορικές) και κατά την απομάκρυνση αυτή περνά από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας. Οι κινητήριες δυνάμεις που δρουν έχουν διαφορικό μέγεθος και η φορά της διεργασίας σε οποιοδήποτε σημείο μπορεί να αντιστραφεί από μια διαφορική μεταβολή των εξωτερικών συνθηκών, προκαλώντας την επανάληψη της διεργασίας πάνω στην ίδια διαδρομή και οδηγώντας στην αποκατάσταση της αρχικής κατάστασης του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Μια αντιστρεπτή διεργασία είναι ιδανική και αντιπροσωπεύει το όριο μιας πραγματικής διεργασίας. Στη θερμοδυναμική το έργο μιας διεργασίας υπολογίζεται συνήθως για αντιστρεπτές διεργασίες επειδή έτσι είναι πιο εύκολη η μαθηματική επίλυση. Το έργο μιας πραγματικής διεργασίας υπολογίζεται σε καλή προσέγγιση από το έργο μιας αντιστρεπτής διεργασίας σε συνδυασμό με τον κατάλληλο βαθμό απόδοσης.

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Παράδειγμα:

Μια οριζόντια διάταξη εμβόλου-κυλίνδρου τοποθετείται σε ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας. Το έμβολο κινείται με αμελητέες τριβές, ενώ μια εξωτερική δύναμη το συγκρατεί στη θέση του. Η αρχική πίεση του αερίου μέσα στον κύλινδρο είναι 14 bar. Ο αρχικός όγκος του αερίου είναι $V_1=0.03 \text{ m}^3$. Η εξωτερική δύναμη που δρα στο έμβολο μειώνεται σταδιακά επιτρέποντας στο αέριο να εκτονωθεί μέχρι να διπλασιαστεί ο όγκος του. Πειραματικά προκύπτει ότι κάτω από τέτοιες συνθήκες ο όγκος του αερίου συνδέεται με την πίεσή του έτσι ώστε το γινόμενο PV να είναι σταθερό. Να υπολογιστεί το έργο που παράγει το αέριο, αν η εξωτερική δύναμη αντί να μειωθεί σταδιακά μειώνεται απότομα στη μισή από την αρχική της τιμή.

Λύση:

Η διεργασία αρχικά όπως περιγράφεται είναι μηχανικά αντιστρεπτή. Ισχύει ότι $PV=k \Rightarrow P=k/V$ και

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Όμως

$$V_1=0.03 \text{ m}^3 \quad V_2=0.06 \text{ m}^3, \quad k=PV=P_1 V_1=(14 \cdot 10^5) \cdot 0.03=42 \text{ kJ}$$

Έτσι έχουμε ότι

$$W = -42 \cdot \ln 2 = 29.112 \text{ kJ}$$

Η τελική πίεση του συστήματος είναι $P_2 = k/V_2 = 42/0.06 = 7 \text{ bar}$

Στην 2η περίπτωση αφού η δύναμη έχει μειωθεί στο μισό, το αέριο εκτονώνεται απότομα ενάντια σε μια σταθερή δύναμη που ισοδυναμεί με πίεση 7 bar. Τελικά το σύστημα επιστρέφει σε κατάσταση ισορροπίας ίδια με την τελική κατάσταση της αντιστρεπτής διεργασίας. Κατά συνέπεια η μεταβολή του όγκου είναι ίδια όπως και πριν και το έργο που παράγεται είναι η εξωτερική πίεση επί την μεταβολή του όγκου, ήτοι:

$$W = -(7 \cdot 10^5)(0.06 - 0.03) = 21 \text{ kJ}$$

Η διεργασία αυτή δεν είναι προφανώς αντιστρεπτή και σε σύγκριση με την αντιστρεπτή διεργασία έχει βαθμό απόδοσης $21/29.112 = 0.721$ ή 72.1%

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗΣ

Για ένα κλειστό σύστημα n γραμμομορίων ο 1ος νόμος εκφράζεται ως εξής:

$$d(nU) = dQ + dW$$

Το έργο μιας μηχανικά αντιστρεπτής διεργασίας χωρίς ροή δίνεται από τη σχέση

$$dW = -Pd(nV)$$

Εάν μια τέτοια διεργασία γίνεται υπό σταθερό όγκο τότε προφανώς το έργο είναι ίσο με 0.
Αν γίνεται υπό σταθερή πίεση τότε με ολοκλήρωση προκύπτει ότι

$$W = -nP\Delta V$$

Αντικαθιστώντας στον 1ο νόμο έχουμε ότι

$$d(nU) = dQ - Pd(nV)$$

Οπότε αν η διεργασία είναι μηχανικά αντιστρεπτή και υπό σταθερό όγκο χωρίς ροή τότε

$$dQ = d(nU) \rightarrow \text{με ολοκλήρωση}$$

$$Q = n\Delta U$$

Δηλαδή σε μια μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία υπό σταθερό όγκο χωρίς ροή η θερμότητα που μεταφέρεται είναι ίση με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΠΙΕΣΗΣ

Για μία διεργασία υπό σταθερή πίεση έχουμε ότι

$$d(nU) = dQ - Pd(nV)$$

Αλλά η ενθαλπία ορίζεται ως

$$nH = nU + P(nV)$$

$$d(nH) = d(nU) + Pd(nV) \text{ για σταθ. Πίεση}$$

Οπότε συνδυάζοντας έχουμε ότι

$$dQ = d(nH) \rightarrow \text{με ολοκλήρωση}$$

$$Q = n\Delta H$$

Δηλαδή σε μια μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία υπό σταθερή πίεση χωρίς ροή η θερμότητα που μεταφέρεται είναι ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος.

Αν συγκρίνουμε τις δύο περιπτώσεις καταλαβαίνει κανείς ότι ο ρόλος της ενθαλπίας στις διεργασίες σταθερής πίεσης είναι ανάλογος με το ρόλο της εσωτερικής ενέργειας σε διεργασίες σταθερού όγκου.

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η θερμότητα εξετάζεται σε σχέση με την επίδρασή της στο σώμα από ή προς το οποίο μεταφέρεται. Πάνω σε αυτό βασίζεται η ιδέα ότι κάθε σώμα έχει μια συγκεκριμένη χωρητικότητα θερμότητας (θερμοχωρητικότητα). Όσο μικρότερη η μεταβολή θερμότητας που προκαλείται από τη μεταφορά μιας δεδομένης ποσότητας θερμότητας σε ένα σώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η χωρητικότητα του σώματος σε θερμότητα. Έτσι ορίζουμε τη θερμοχωρητικότητα ενός σώματος (ή αλλιώς την ειδική θερμότητα) ως:

$$C = dQ/dT$$

Το μειονέκτημα του ορισμού είναι ότι το C όπως και η θερμότητα εμφανίζεται ως μια ποσότητα που εξαρτάται από τη διεργασία και δεν είναι καταστατική συνάρτηση. Υποδηλώνεται λοιπόν ότι μπορούν να οριστούν περισσότερες της μιας ειδικές θερμότητες! Πρακτικά ορίζονται δύο ειδικές θερμότητες οι οποίες είναι καταστατικές συναρτήσεις!!!

$$C_V \equiv (\partial U / \partial T)_V \quad \text{για σταθερό όγκο}$$

$$C_P \equiv (\partial H / \partial T)_P \quad \text{για σταθερή πίεση}$$

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)

Παρά το γεγονός ότι οι ορισμοί των C_V και C_P δεν αναφέρονται σε κάποια διεργασία, ωστόσο καθένας από αυτούς επιτρέπει την απλή περιγραφή συγκεκριμένης διεργασίας.

Για διεργασία σταθερού όγκου έχουμε ότι

$$dU = C_V dT \text{ και ολοκληρώνοντας παίρνουμε}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Και αν αντικαταστήσουμε στον 1ο νόμο προκύπτει ότι

$$Q = n\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Ας θεωρήσουμε τώρα μία τυχαία διεργασία η οποία μεταβάλλει τον όγκο του συστήματος αλλά αρχικός και τελικός όγκος είναι ίσα μεγέθη. Μια τέτοια διεργασία δεν είναι σταθερού όγκου. Όμως οι μεταβολές των καταστατικών συναρτήσεων είναι ανεξάρτητες από τη διαδρομή και έχουν την ίδια τιμή για όλες τις διεργασίες που οδηγούν στις ίδιες τελικές συνθήκες. Για την διεργασία που αναφέραμε ισχύει επίσης ότι

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)

Διότι U , C_V , T είναι καταστατικές συναρτήσεις. Τι ισχύει όμως με τη θερμότητα;

Παρόλο που η εσωτερική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί η θερμότητα σε αυτή τη διεργασία δεν είναι ίση με $n\Delta U$!

ΓΙΑΤΙ ΣΥΜΒΑΙΝΕΙ ΑΥΤΟ;

Αντίστοιχα με τις διεργασίες σταθερού όγκου για διεργασίες σταθερής πίεσης ισχύουν τα ίδια για την ενθαλπία όπως για την εσωτερική ενέργεια:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Και για μια μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία σταθερής πίεσης ισχύει ότι

$$Q = n\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Αφού τα H , T και C_P είναι καταστατικές συναρτήσεις η ενθαλπία μπορεί να υπολογιστεί με τον τρόπο αυτό για μια οποιαδήποτε διεργασία μεταξύ με αρχική και τελική πίεση P_1 και P_2 , όχι όμως και η θερμότητα με το έργο!

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)

Παράδειγμα:

Ένα αέριο θεωρείται ιδανικό, όταν ο όρος PV/T είναι σταθερός ανεξάρτητα από τις μεταβολές που υφίσταται το αέριο. Ένα τέτοιο αέριο έχει όγκο $0.02271 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ στους $0 \text{ }^\circ\text{C}$ και σε πίεση 1 bar . Στο πρόβλημα που ακολουθεί ο αέρας μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες

$$C_V = (5/2) R \text{ και } C_P = (7/2) R$$

Όπου $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ έτσι

$$C_V = 20.785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ και } C_P = 29.099 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Οι αρχικές συνθήκες στις οποίες βρίσκεται ο αέρας είναι 1 bar και $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ο αέρας συμπιέζεται σε 5 bar στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ με δυο διαφορετικές μηχανικά αντιστρεπτές διεργασίες. Να υπολογιστεί η θερμότητα και το έργο που απαιτούνται καθώς και τα ΔU και ΔH του αέρα για τις ακόλουθες διαδρομές:

- A) Ψύξη υπό σταθερή πίεση και στη συνέχεια θέρμανση υπό σταθερό όγκο
- B) Θέρμανση υπό σταθερό όγκο και στη συνέχεια ψύξη υπό σταθερή πίεση

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)

Λύση:

Καταρχάς αφού δεν δίνεται διαφορετικά ας θεωρήσουμε ως σύστημα 1 γραμμομόριο αέρα και ας υποθέσουμε ότι αυτό είναι σε ένα σύστημα εμβόλου κυλίνδρου. Εφόσον οι διεργασίες είναι μηχανικά αντιστρεπτές μπορούμε να θεωρήσουμε πιθανές τριβές ως αμελητέες. Ο αρχικός όγκος του αέρα είναι:

$$V_1=(0.02271)(298.15/273.15)=0.02479 \text{ m}^3$$

Ο τελικός όγκος είναι

$$V_2=V_1*(P_1/P_2)=0.02479*(1/5)=0.004958 \text{ m}^3$$

1) Στην 1η περίπτωση ο αέρας αρχικά ψύχεται σε σταθερή πίεση 1 bar μέχρι ο όγκος του να γίνει 0.004958 m³. Στη συνέχεια όσο ο αέρας θερμαίνεται ο όγκος διατηρείται σταθερός στην τιμή αυτή. Η θερμοκρασία του αέρα μετά το τέλος της ψύξης είναι

$$T= 298.15 (0.004958/0.02479)=59.63 \text{ K}$$

Κατά τη μεταβολή αυτή η πίεση παραμένει σταθερή. Οπότε έχουμε:

$$Q=\Delta H=C_p\Delta T=(29.099)(59.63-298.15)=-6.941 \text{ kJ}$$

Αφού $\Delta U=\Delta H-\Delta(PV)=\Delta H-P\Delta V$ τότε

$$\Delta U= -6.941-(1*10^5)(0.004958-0.02479)=-4.058 \text{ kJ}$$

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)

Στη συνέχεια της διεργασίας ο αέρας θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο. Εφαρμόζοντας την εξίσωση της θερμοχωρητικότητας έχουμε ότι:

$$\Delta U = Q = C_v \Delta T = 20.785(298.15 - 59.63) = 4.058 \text{ kJ}$$

Η πλήρης διεργασία δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους διεργασιών (ψύξη και θέρμανση) οπότε \rightarrow

$$Q = -6.941 + 4.958 = -1.983 \text{ kJ}$$

Και
$$\Delta U = -4.958 + 4.958 = 0 \text{ kJ}$$

Αφού ο 1ος νόμος εφαρμόζεται σε όλη τη διεργασία οπότε

$$\Delta U = Q + W \rightarrow$$

$$0 = -1.983 + W \rightarrow W = 1.983 \text{ kJ}$$

Η εξίσωση $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ εφαρμόζεται επίσης σε όλη τη διεργασία. Όμως $T_1 = T_2$ και άρα $P_1 V_1 = P_2 V_2$ άρα $\Delta(PV) = 0$ οπότε $\Delta H = \Delta U = 0$

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

2. Και στην περίπτωση αυτή ο αέρας φτάσει στην ίδια τελική κατάσταση σε δύο στάδια. Στο πρώτο, ο αέρας θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο ίσο με τον αρχικό μέχρι η τελική πίεση να γίνει 5 bar. Στο δεύτερο στάδιο ο αέρας ψύχεται υπό σταθερή πίεση 5 bar μέχρι να φτάσει στην τελική του κατάσταση. Η θερμοκρασία του αέρα μετά την θέρμανση είναι:

$$T=298.15(5/1)=1490.75 \text{ K}$$

Κατά τη θέρμανση ο όγκος παραμένει σταθερός και

$$Q= \Delta U= C_V \Delta T= 20.785(1490.75-298.15)=24.788 \text{ kJ}$$

Κατά την ψύξη η πίεση παραμένει σταθερή και

$$Q=\Delta H=C_p \Delta T=29.099(298.15-1490.75)=-34.703 \text{ kJ}$$

$$\text{Επίσης } \Delta U=\Delta H-\Delta (PV)=\Delta H-P\Delta V \rightarrow \Delta U =-34.703-(5*10^5)(0.004958-0.02479)=-24.788 \text{ kJ}$$

Συνδυάζοντας τα δύο βήματα έχουμε

$$Q=24.788-34.703=-9.915 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 24.788-24.788=0 \text{ kJ}$$

$$W= \Delta U -Q=0-(-9.915)=9.915 \text{ kJ και } \Delta H=\Delta U=0$$

Οι μεταβολές ΔH και ΔU είναι ίδιες και για τις δύο διαδρομές ενώ φαίνεται καθαρά ότι δεν συμβαίνει το ίδιο με τη θερμότητα και το έργο τα οποία εξαρτώνται άμεσα από τη διαδρομή.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι τιμές ορισμένων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, όπως η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία εκτιμώνται συχνά από ογκομετρικά δεδομένα. Έχουμε ήδη αναφερθεί στην ύπαρξη πινάκων και διαγραμμάτων που συνδέουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες με τα ογκομετρικά δεδομένα.

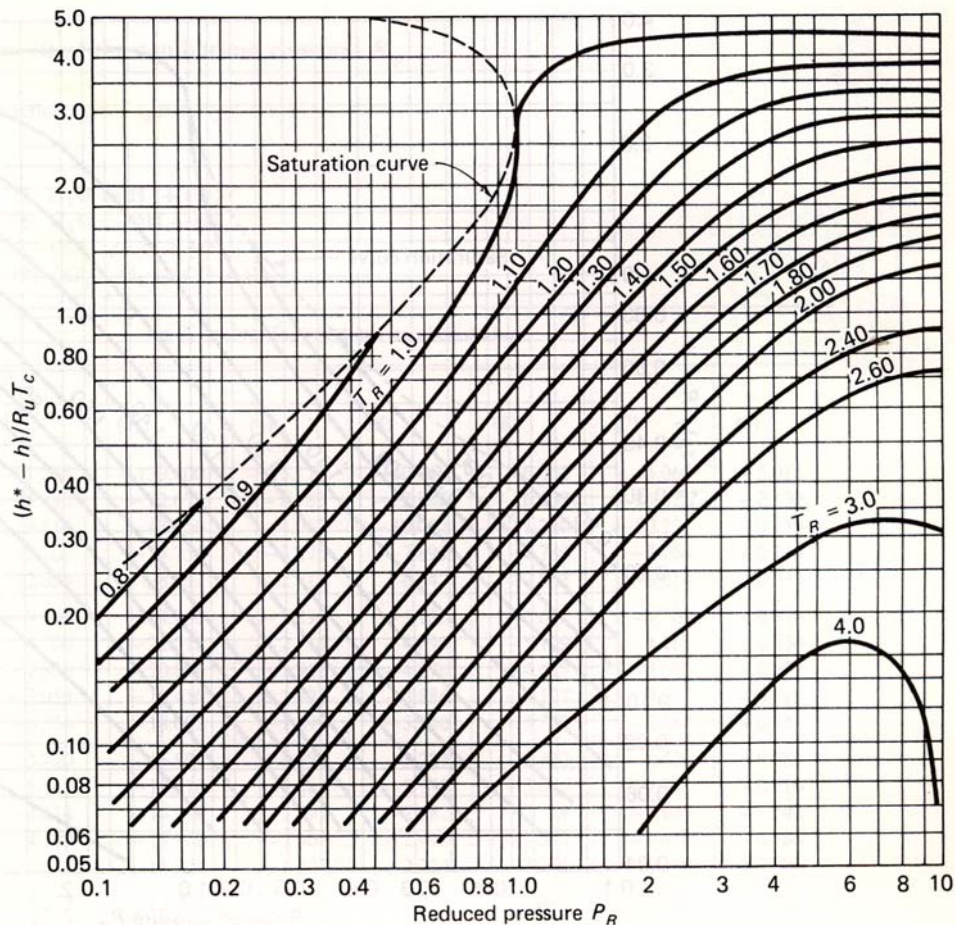


FIGURE A-30M

Generalized enthalpy chart. (Source: Based on data from A. L. Lydersen, R. A. Greenkorn, and O. A. Hougen, "Engineering Experiment Station Report No. 4," University of Wisconsin, 1955). $T_R = T/T_c$ = reduced temperature, $P_R = P/P_c$ = reduced pressure, T_c = critical temperature, P_c = critical pressure, h^* = enthalpy of an ideal gas, h = enthalpy of an actual gas.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

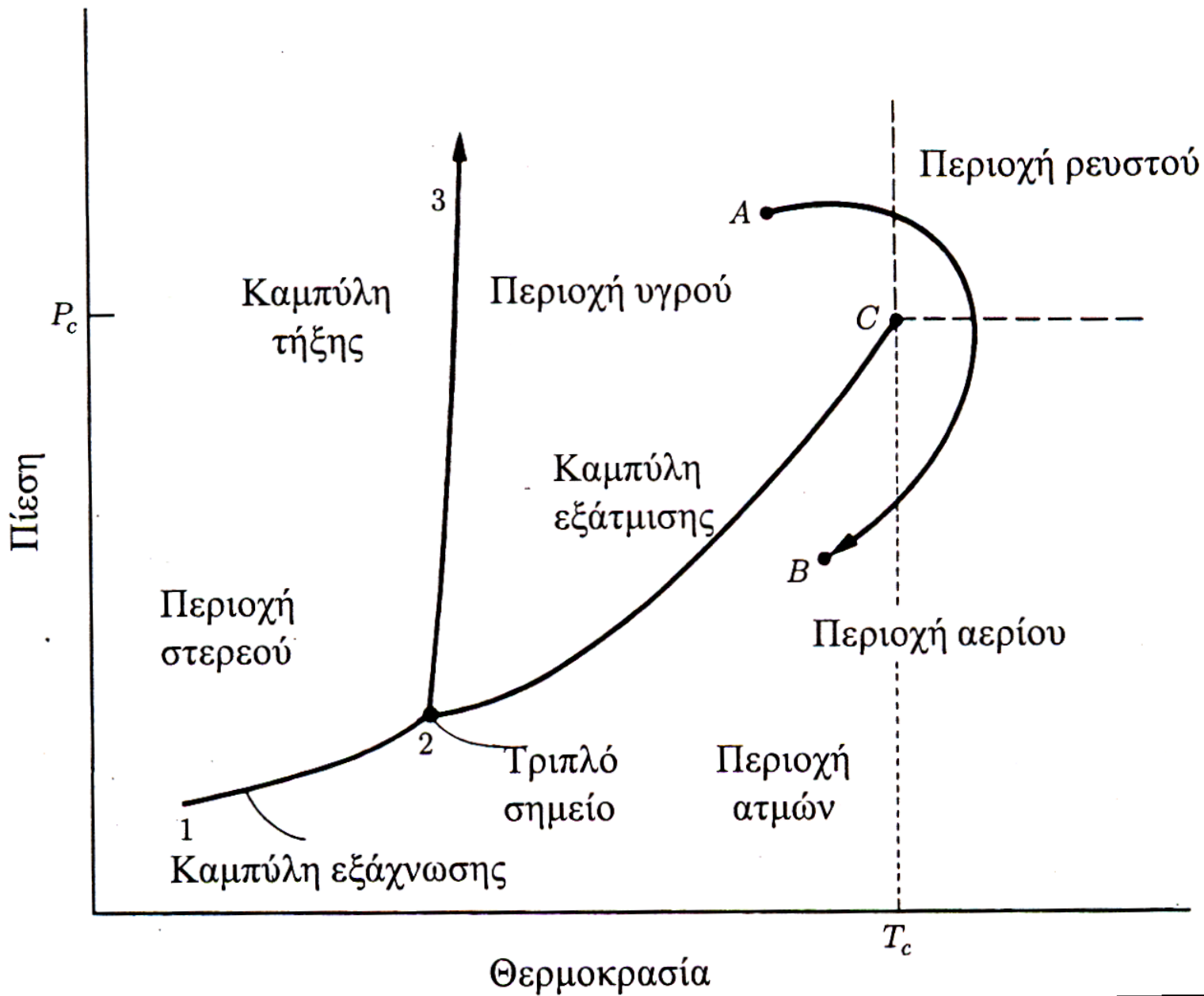
Είναι λοιπόν εμφανές ότι ο προσδιορισμός των ογκομετρικών δεδομένων είναι πολύ σημαντικός στη θερμοδυναμική και στις βιομηχανικές διεργασίες.

Οι σχέσεις που συνδέουν την πίεση, τον όγκο και τη θερμοκρασία είναι πολύ σημαντικές για τις μετρήσεις των ρευστών και η συνολική ενασχόληση με τον προσδιορισμό αυτών των ιδιοτήτων καλείται συμπεριφορά PVT.

Τα ρευστά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: στα υγρά και στα αέρια. Η διάκριση μεταξύ αυτών των δύο δεν είναι πάντα τόσο σαφής όσο διαισθητικά φανταζόμαστε. Υπάρχει ένα σημείο το οποίο καλείται ως κρίσιμο και σε αυτό το σημείο ο διαχωρισμός των φάσεων είναι αδύνατος!

Στη θερμοδυναμική είναι εφικτή η κατασκευή διαγραμμάτων φάσεων με βάση πειραματικές μετρήσεις τάσεων ατμών σε συντεταγμένες πίεσης-θερμοκρασίας που περιγράφουν όλες τις φάσεις της καθαρής ουσίας.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Η καμπύλη εξάτμισης 2 – C καταλήγει στο κρίσιμο σημείο C. Οι συντεταγμένες του σημείου αυτού είναι η κρίσιμη πίεση και η κρίσιμη θερμοκρασία και είναι ουσιαστικά η υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση που μπορεί μια καθαρή χημική ουσία να βρεθεί σε ισορροπία υγρού-ατμών. Η περιοχή του ρευστού που υπάρχει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και πιέσεις περιορίζεται από διακεκομμένες γραμμές οι οποίες δεν παριστάνουν τη μετάβαση από μία φάση σε άλλη, αλλά αποτελούν όρια που καθορίζονται από τις έννοιες υγρό και αέριο.

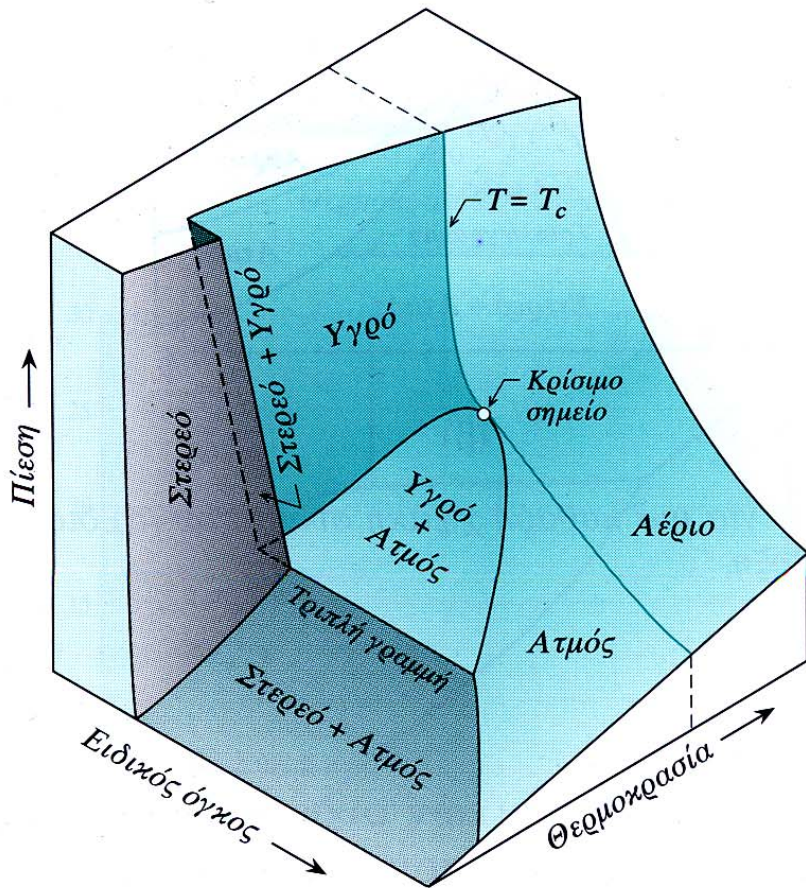
- Γενικά ως φάση θεωρούμε ένα υγρό που μπορεί να εξατμιστεί σε αέριο με μείωση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, ένα αέριο που μπορεί να συμπυκνωθεί σε υγρό με μείωση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση, κ.ο.κ.

- Όταν δεν πληρούνται οι ανωτέρω προϋποθέσεις τότε το ρευστό δεν μπορεί να θεωρηθεί ούτε υγρό ούτε αέριο.

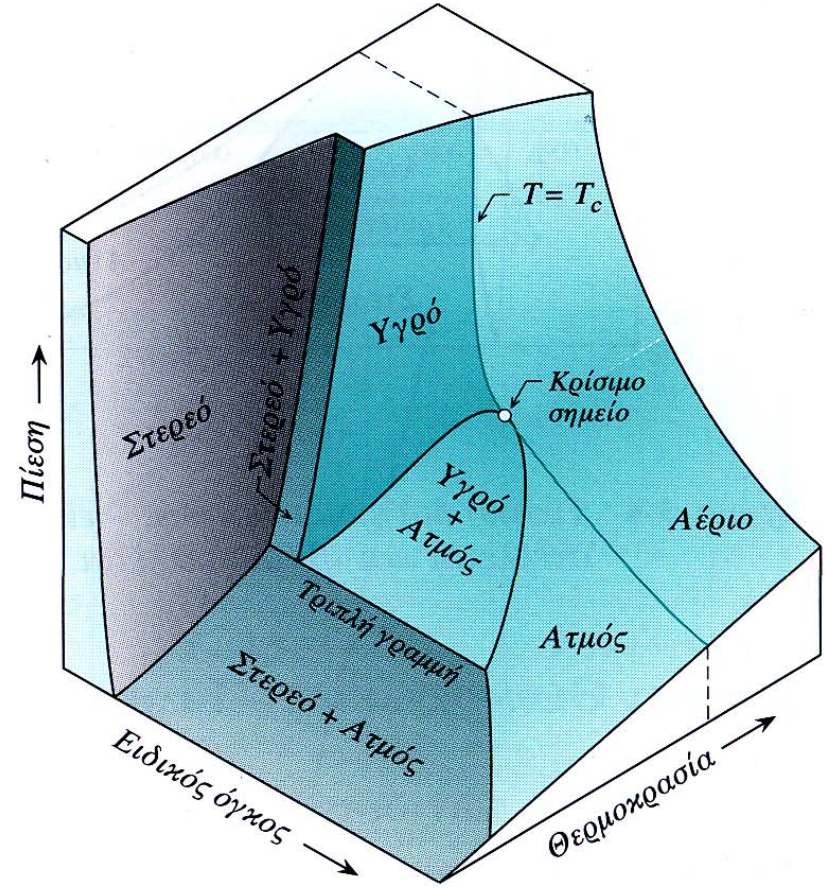
Λόγω της ύπαρξης του κρίσιμου σημείου μπορεί να κατασκευαστεί μια καμπύλη από την υγρή στην αέρια περιοχή η οποία να μην τέμνει το όριο κάποιας φάσης. → Η καμπύλη αυτή παριστάνει μια σταδιακή μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση και αντίστροφα. Αν αυτή η καμπύλη έτεμνε την καμπύλη εξάτμισης τότε η ουσία θα εξατμιζόταν και οι ιδιότητές της θα μεταβάλλονταν απότομα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Το διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας δεν δίνει πληροφορίες άμεσα για τις μεταβολές του όγκου αλλά απλώς δείχνει τα όρια των μεταβολών. Σε ένα διάγραμμα πίεσης όγκου, αυτά τα όρια εμφανίζονται ως επιφάνειες όπου συνυπάρχουν σε ισορροπία δύο φάσεις.

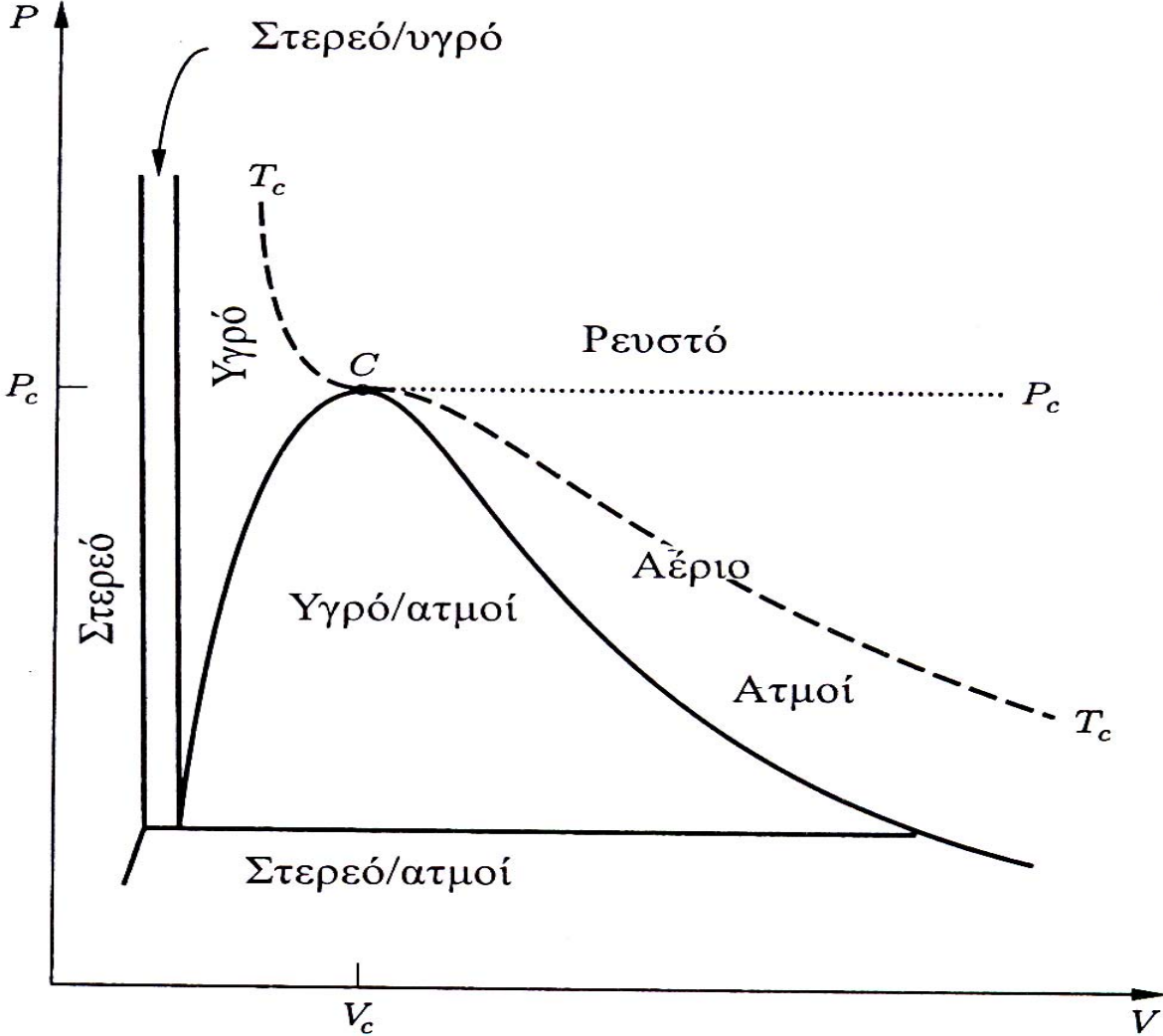


(α)



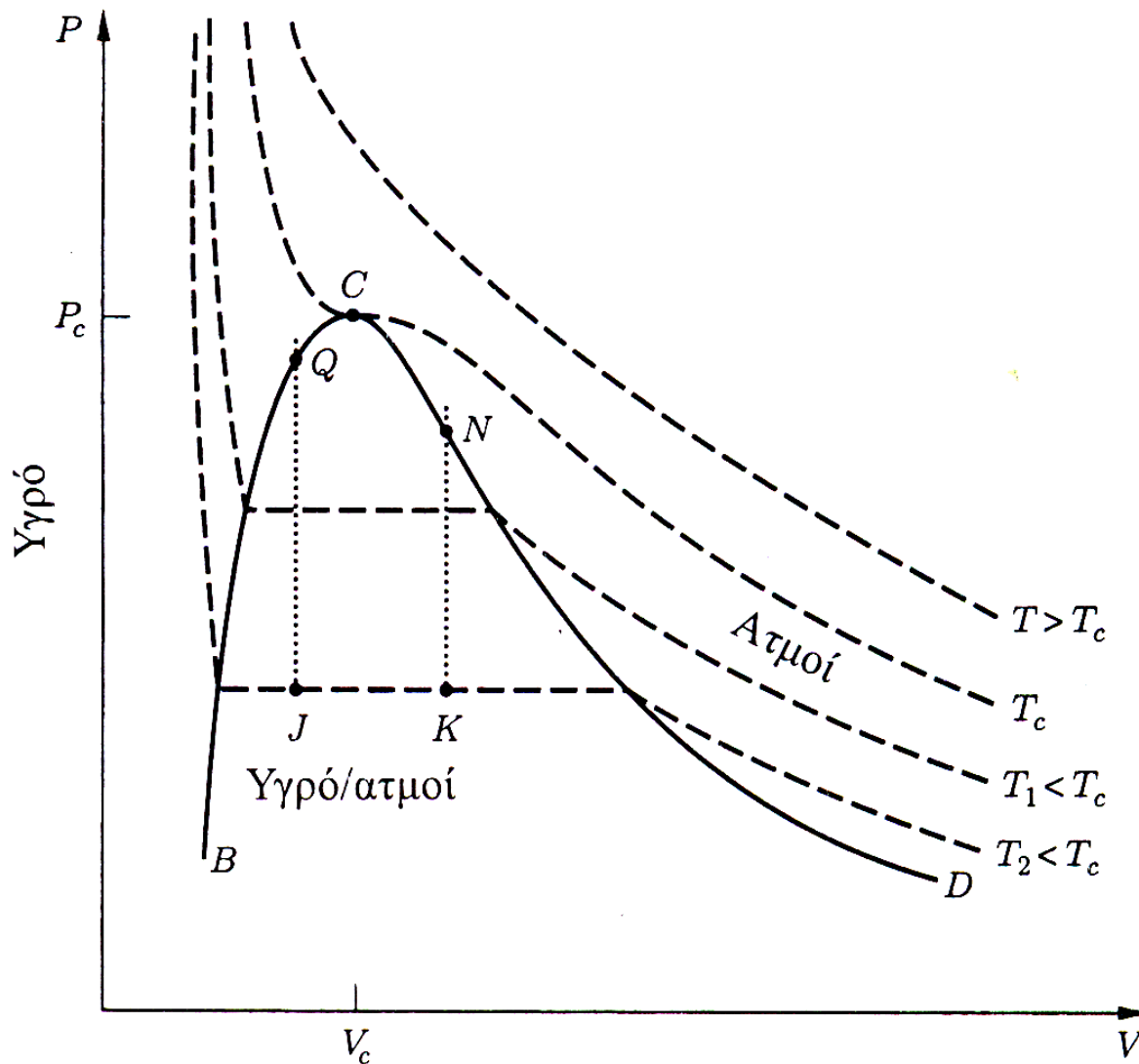
(β)

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

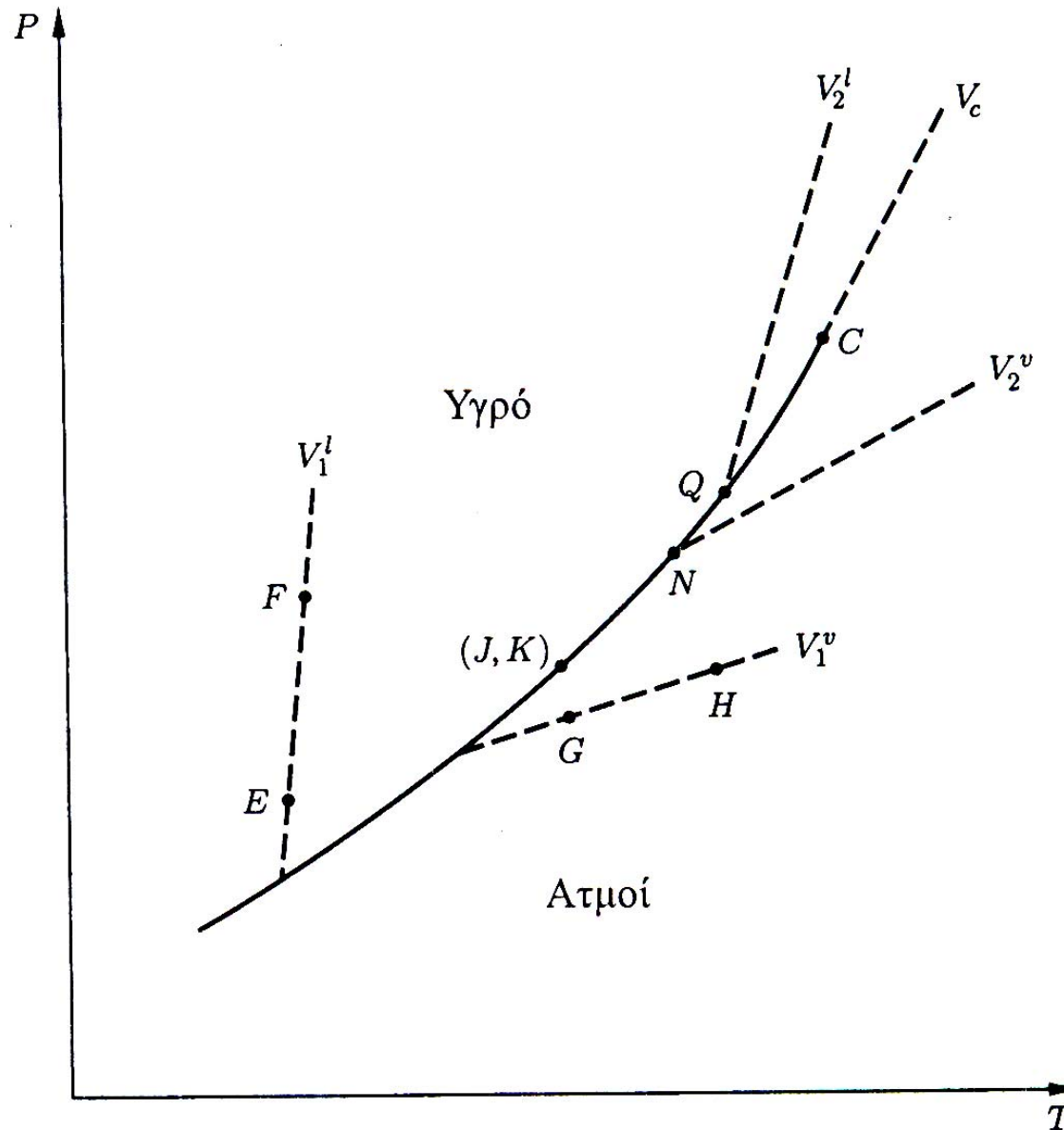


ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Είναι βολικότερο στο διάγραμμα PV να απεικονίζουμε και τις ισόθερμες καμπύλες. Κατά μήκος μιας ισόθερμης η θερμοκρασία είναι σταθερή.



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για τις μονοφασικές περιοχές του διαγράμματος PV υπάρχει μία σχέση που συνδέει τα P, V, T, η οποία εκφράζεται ως εξής:

$$f(P, V, T) = 0$$

Συνάγεται δηλαδή ότι για κάθε καθαρό και ομογενές ρευστό σε κατάσταση ισορροπίας υπάρχει μια καταστατική εξίσωση που συνδέει την πίεση, το γραμμομοριακό (ή τον ειδικό) όγκο και τη θερμοκρασία. Η πιο απλή καταστατική εξίσωση είναι αυτή των ιδανικών αερίων η οποία ισχύει κατά προσέγγιση για τα αέρια σε χαμηλή πίεση.

Η καταστατική εξίσωση μπορεί να επιλυθεί ως προς την πίεση, τη θερμοκρασία ή τον ειδικό όγκο εκφράζοντας οποιαδήποτε από αυτές τις ποσότητες σε συνάρτηση των άλλων δύο. Για παράδειγμα, αν το V θεωρηθεί συνάρτηση των T και P τότε $V = V(P, T)$ και προκύπτει ότι:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Οι μερικές παράγωγοι στην εξίσωση του διαφορικού του όγκου έχουν φυσική σημασία. Είναι μετρήσιμες ποσότητες και συνδέονται με δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες των υγρών:

1. Το συντελεστή θερμικής διαστολής: $\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

2. Το συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας: $\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Με συνδυασμό της εξίσωσης του διαφορικού του όγκου με τις εξισώσεις ορισμού των συντελεστών διαστολής και συμπιεστότητας προκύπτει ότι:

$$dV/V = \beta dT - \kappa dP$$

Όταν βρισκόμαστε στην υγρή φάση οι ισόθερμες έχουν μικρή απόσταση μεταξύ τους και παρουσιάζουν μεγάλη κλίση. Αυτό σημαίνει ότι οι μερικές παράγωγοι του διαφορικού του όγκου (και κατά συνέπεια και τα β, κ) έχουν μικρές τιμές. Η χαρακτηριστική αυτή συμπεριφορά των ρευστών (εκτός κρισίμου σημείου) καλείται στη μηχανική των ρευστών με τον όρο *ασυμπίεστο ρευστό*. Για ένα τέτοιο ρευστό τα β και κ είναι μηδέν.

Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει ασυμπίεστο ρευστό, αλλά η έννοια βρίσκει δόκιμο έδαφος διότι σε πολλές περιπτώσεις είναι ένα ρεαλιστικό μοντέλο προσέγγισης για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υγρών.

Για τα ασυμπίεστα ρευστά **δεν υπάρχει** καταστατική εξίσωση PVT αφού ο όγκος είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Τα β και κ των πραγματικών ρευστών εξαρτώνται σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία και την πίεση. Για μικρές μεταβολές P και T είναι δυνατόν να θεωρηθούν σταθερά κατά προσέγγιση οπότε με ολοκλήρωση του διαφορικού του όγκου προκύπτει:

$$\ln(V_2/V_1) = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$$

Η προσέγγιση αυτή έχει λιγότερους περιορισμούς από την παραδοχή του ασυμπίεστου ρευστού.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Σε θερμοκρασία 20 °C και πίεση 1bar η ακετόνη έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

$$\beta = 1.487 * 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}, \kappa = 62 * 10^{-6} \text{ bar}^{-1}, V = 1.287 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

Να υπολογιστούν:

α) Η τιμή του λόγου $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

β) Η πίεση που αναπτύσσεται όταν η ακετόνη θερμανθεί υπό σταθερό όγκο από τους 20 °C και 1bar στους 30 °C.

γ) Η μεταβολή του όγκου όταν οι συνθήκες μεταβληθούν από 20 °C και 1 bar σε 0 °C και 10 bar.

Λύση:

α) Ισχύει ότι $dV/V = \beta dT - \kappa dP$. Όταν ο όγκος είναι σταθερός τότε $dV = 0$. Άρα έχουμε

$$\beta dT - \kappa dP = 0 \Rightarrow (dP/dT) = \beta/\kappa = 24 \text{ bar } ^\circ\text{C}^{-1}$$

β) Αν υποθέσουμε ότι τα β και κ είναι σταθερά στο θερμοκρασιακό διάστημα των 10 °C τότε η εξίσωση $dV/V = \beta dT - \kappa dP$ με ολοκλήρωση δίνει $0 = \beta \Delta T - \kappa \Delta P \Rightarrow$

$$\Delta P = (\beta/\kappa) \Delta T = 240 \text{ bar} \rightarrow P_2 = P_1 + \Delta P = 1 + 240 = 241 \text{ bar}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Λύση:

γ) Θεωρώντας και πάλι ότι τα β και κ παραμένουν σταθερά στη μεταβολή των συνθηκών που αναφέρονται προκύπτει και πάλι ότι

$$\ln (V_2/V_1) = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) = (1.487 * 10^{-3})(-20) - (62 * 10^{-6})(9) = 0.0303 \rightarrow$$

$$V_2/V_1 = 0.9702 \text{ και άρα } V_2 = 0.9702 * 1.287 = 1.249 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\text{Οπότε } \Delta V = V_2 - V_1 = 1.249 - 1.297 = -0.038 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Γενικά η συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας είναι αρκετά πολύπλοκη και είναι δύσκολο να περιγραφεί με μία απλή εξίσωση. Σε αρκετές περιπτώσεις όμως αυτό είναι εφικτό για τη συμπεριφορά αερίων. Γενικά σε σταθερή θερμοκρασία είδαμε ότι ο όγκος μειώνεται όσο αυξάνεται η πίεση. Για αέριο ή ατμό το γινόμενο PV θα πρέπει να τείνει να μείνει σταθερό ανεξάρτητα από το αν μεταβάλλονται τα P και V οπότε είναι πιο εύκολη η έκφραση της συμπεριφοράς με μία εξίσωση. Η απλούστερη γενική εξίσωση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η ανάπτυξη του PV με τη βοήθεια μιας δυναμοσειράς του P ως εξής:

$$PV = \alpha + bP + cP^2 + \dots$$

Ας θέσουμε τώρα ότι οι σταθερές της δυναμοσειράς είναι ίσες με $b = \alpha B'$, $c = \alpha C'$, $d = \alpha D'$ κλπ. Οπότε η εξίσωση γράφεται ως

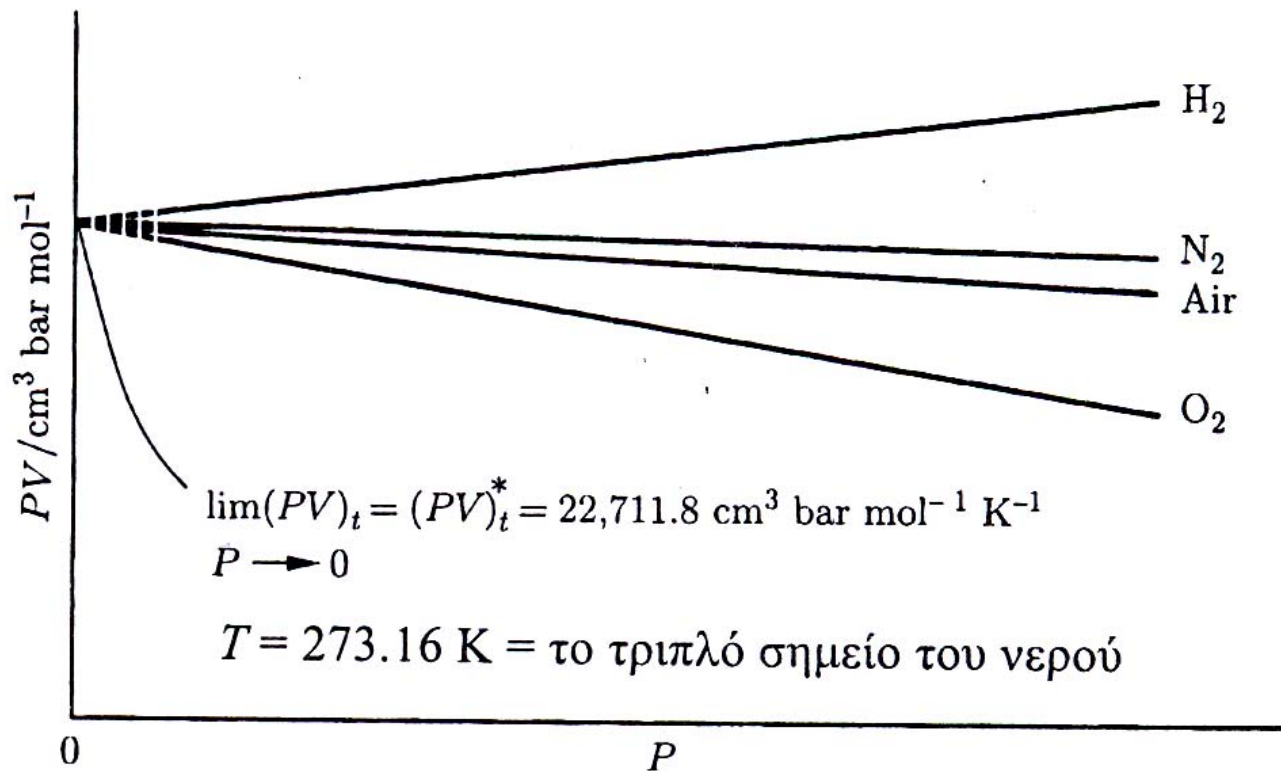
$$PV = \alpha (1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots)$$

Όπου τα α , B' , C' , κλπ. Είναι σταθερά για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και χημική ουσία.

Παρά το γεγονός ότι το δεξί σκέλος της εξίσωσης έχει άπειρους όρους στην πράξη χρησιμοποιούνται με ικανοποιητική προσέγγιση ορισμένοι όροι μόνο. Από πειραματικές μετρήσεις έχει βρεθεί ότι οι δυο πρώτοι όροι αρκούν για χαμηλές πιέσεις. Όσο όμως αυξάνεται η πίεση τόσο περισσότεροι όροι είναι απαραίτητοι.

Παρά το γεγονός ότι οι σταθερές B' , C' , κλπ. εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τη χημική ένωση, η σταθερά α είναι εξαρτημένη μόνο από τη θερμοκρασία. Αυτό προκύπτει από πειραματικές μετρήσεις με χρήση μιας συγκεκριμένης κατάστασης (π.χ. σημείο βρασμού).

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



Από το σχήμα φαίνεται ότι για όλα τα αέρια υπάρχει σύγκλιση στην τιμή του γινομένου PV καθώς $P \rightarrow 0$. Στο όριο $P \rightarrow 0$ η εξίσωση της δυναμοσειράς παίρνει τη μορφή:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) \equiv (PV)^* = \alpha$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το α είναι ίδιο για όλα τα αέρια και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία $\rightarrow (PV)^* = \alpha = f(T)$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Λόγω της ιδιότητας αυτής τα αέρια είναι εξαιρετικά χρήσιμα στη θερμομετρία επειδή οι οριακές τιμές του $(PV)^*$ χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό μιας θερμοκρασιακής κλίμακας ανεξάρτητης από το είδος του θερμομετρικού ρευστού (αερίου). Το μόνο που χρειάζεται είναι να οριστεί μία ποσοτική κλίμακα και η μορφή της συνάρτησης $f(T)$ (και τα δύο βήματα είναι αυθαίρετα). Η πιο απλή διαδικασία είναι να καθορίζεται το γινόμενο $(PV)^*$ ως ευθέως ανάλογο της T

$$(PV)^* = \alpha = RT$$

όπου R είναι η σταθερά της αναλογίας.

Το τριπλό σημείο του νερού είναι 273.16 K οπότε $(PV)^*_t = R \cdot 273.16$

Για μια οποιαδήποτε T ισχύει ότι $(PV)^*/(PV)^*_t = T/273.16 \rightarrow T = 273.16 (PV)^*/(PV)^*_t$

Αυτή εξίσωση καθορίζει την κλίμακα Kelvin για τη θερμοκρασιακή περιοχή που οι τιμές $(PV)^*$ είναι πειραματικά μετρήσιμες.

Γενικά η κατάσταση ενός αερίου όταν $P \rightarrow 0$ είναι ιδιάζουσα. Όσο μειώνεται η πίεση τόσο απομακρύνονται τα μόρια μεταξύ τους με αποτέλεσμα οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις να μικραίνουν. Ο όγκος των μορίων γίνεται όλο και πιο μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου του αερίου. Στο σημείο που η πίεση προσεγγίζει το μηδέν οι αποστάσεις των μορίων είναι άπειρες και οι όγκοι των μορίων αμελητέοι σε σχέση με τον όγκο του αερίου. Στις συνθήκες αυτές όλα τα αέρια θεωρούνται ιδανικά.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΠΡΕΥΣΤΩΝ

Η σταθερά αναλογίας R ονομάζεται παγκόσμια σταθερά των αερίων και η τιμή της καθορίζεται από πειραματικά δεδομένα μέσω της εξίσωσης:

$$R = (PV)_t^* / 273.16$$

Επειδή όμως στην πράξη δεν είναι εφικτή η μέτρηση σε πίεση ίση με το 0, αυτές οι τιμές προκύπτουν με προέκταση μετρήσεων σε διάφορες άλλες πιέσεις. Η τιμή του $(PV)_t^*$ είναι $22711.8 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1}$ $R = 22711.8 / 273.16 = 83.1447 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Οπότε τώρα μπορούμε να ορίσουμε την εξίσωση PV αντικαθιστώντας τον συντελεστή a με το γινόμενο RT .

$$Z \equiv PV/RT = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Και ο αδιάστατος παράγοντας PV/RT ονομάζεται παράγοντας συμπιεστότητας και συμβολίζεται με Z .

Εναλλακτικά αντί για την πίεση μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για την ανάπτυξη της δυναμοσειράς τον όγκο οπότε τότε το Z γράφεται ως

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Αυτές οι δύο εξισώσεις είναι γνωστές ως ενεργές ή δυναμικές εξισώσεις και οι συντελεστές αντίστοιχα ως ενεργοί ή δυναμικοί συντελεστές. Υπάρχει σύνδεση μεταξύ των συντελεστών πίεσης και όγκου ως εξής:

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΠΡΕΥΣΤΩΝ

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

Οι σχέσεις αυτές προκύπτουν με απαλειφή του P από τις δυναμικές εξισώσεις.

Υπάρχουν γενικά πολλές καταστατικές εξισώσεις για τα αέρια αλλά η ενεργή εξίσωση είναι η μόνη που στηρίζεται στη θεωρία. Προκύπτει από την εφαρμογή της στατιστικής μηχανικής από την οποία αποδίδονται και οι φυσικές ερμηνείες των παραγόντων της εξίσωσης. Π.χ. Για την ανάπτυξη ως προς όγκο ο όρος B/V σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο μορίων, ο όρος C/V^2 σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τριών κ.ο.κ. Επειδή δε οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο μορίων είναι πιο συνηθισμένες από αυτές μεταξύ τριών μορίων, και αυτές των μεταξύ των τριών μορίων είναι συχνότερες από αυτές μεταξύ τεσσάρων μορίων, οι ανώτεροι όροι της ενεργής εξίσωσης στο Z μειώνονται γρήγορα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Αφού οι όροι της δυναμικής εξίσωσης σχετίζονται με τις μοριακές αλληλεπιδράσεις είναι εμφανές ότι αν αυτές οι αλληλεπιδράσεις δεν υπήρχαν οι όροι της δυναμικής εξίσωσης θα έπρεπε να είναι ίσοι με μηδέν. Ως εκ τούτου από τη δυναμική εξίσωση προκύπτει ότι

$$Z=1 \text{ ή αλλιώς } PV=RT$$

Σε ένα πραγματικό αέριο υπάρχουν μοριακές αλληλεπιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν τη συμπεριφορά του αερίου. Καθώς όμως μειώνεται η πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία ο όγκος αυξάνεται και μειώνεται η συνεισφορά των όρων B/V , B/V^2 ... Σε αυτήν την περίπτωση όταν ο όγκος τείνει να γίνει άπειρος το Z πάλι προσεγγίζει τη μονάδα, αλλά αυτό δεν συμβαίνει επειδή οι συντελεστές μηδενίζονται.

Από τον κανόνα των φάσεων προκύπτει ότι η εσωτερική ενέργεια ενός πραγματικού αερίου είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Η εξάρτηση από την πίεση είναι συνέπεια της ύπαρξης διαμοριακών δυνάμεων. Αν δεν υπήρχαν αυτές οι δυνάμεις δεν θα χρειαζόμασταν ενέργεια για τη μεταβολή της μέσης απόστασης μεταξύ των μορίων, ή για τη μεταβολή του όγκου και της πίεσης ενός αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Προκύπτει λοιπόν ότι αν δεν υπήρχαν οι μοριακές αλληλεπιδράσεις η εσωτερική ενέργεια ενός αερίου θα ήταν συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Λαμβάνοντας υπόψη την περίπτωση ενός υποθετικού αερίου χωρίς μοριακές αλληλεπιδράσεις και αυτήν του πραγματικού αερίου όταν η πίεση τείνει στο μηδέν μπορούμε να ορίσουμε το *ιδανικό αέριο* ως το αέριο εκείνο η μακροσκοπική συμπεριφορά του οποίου χαρακτηρίζεται από

α. Την καταστατική εξίσωση $PV=RT$

β. Η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας μόνο (όπως και η ειδική θερμότητα C_V)

Το μοντέλο του ιδανικού αερίου είναι λίαν σημαντικό επειδή οι εξισώσεις που το περιγράφουν είναι απλές και πολλές φορές μπορεί να προσεγγίσει πολύ καλά και τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων (π.χ. σε πολύ χαμηλή πίεση).

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διεργασία σταθερού όγκου για ιδανικά αέρια

Οι γενικές σχέσεις που εφαρμόζονται σε μία μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία σταθερού όγκου είναι οι ίδιες που ισχύουν για τα ιδανικά αέρια. Για ένα γραμμομόριο

$$dU = dQ = C_V dT$$

Και για μία πεπερασμένη μεταβολή $\Delta U = \int C_V dT$

Επειδή όμως στο ιδανικό αέριο τόσο η εσωτερική όσο και η C_V είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας η ΔU μπορεί να υπολογιστεί με απλή ολοκλήρωση του C_V ως προς T
ανεξάρτητα από το είδος της διεργασίας που προκαλεί τη μεταβολή!

ΠΡΟΣΟΧΗ Αυτό δεν σημαίνει ότι και $\Delta U = Q$ για όλες τις διεργασίες των ιδανικών αερίων!

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διεργασία σταθερής πίεσης για ιδανικά αέρια

Οι γενικές σχέσεις που εφαρμόζονται σε μία μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία σταθερής πίεσης που δεν περιλαμβάνουν ροή εφαρμόζονται και για τα ιδανικά αέρια. Για ένα γραμμομόριο

$$dH = dQ = C_p dT$$

Και για μία πεπερασμένη μεταβολή $\Delta H = \int C_p dT$

Από τον ορισμό της ενθαλπίας ξέρουμε ότι $H = U + PV \rightarrow H = U + RT \rightarrow$

$$dH = dU + R dT = C_v dT + R dT \rightarrow$$

Άρα προκύπτει ότι αφού η εσωτερική ενέργεια και η ειδική θερμότητα C_v είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας και η ενθαλπία με την ειδική θερμότητα C_p θα πρέπει επίσης να εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία \rightarrow

$$C_p dT = C_v dT + R dT$$

Και με ολοκλήρωση ως προς T προκύπτει ότι $C_p = C_v + R$

Το αποτέλεσμα αυτό δεν δηλώνει ότι τα C_p και C_v είναι ανεξάρτητα της θερμοκρασίας για τα ιδανικά αέρια. Δηλώνει όμως ότι μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε η διαφορά τους να είναι πάντα ίση με R .

Κατ' αντιστοιχία με την εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία μπορεί να υπολογιστεί από το ολοκλήρωμα $C_p dT$ για κάθε διεργασία όταν μιλάμε για ιδανικά αέρια.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διεργασία σταθερής θερμοκρασίας για ιδανικά αέρια

Στην περίπτωση αυτή η εσωτερική ενέργεια είναι μηδέν οπότε για μια οποιαδήποτε διεργασία χωρίς ροή από τον 1ο νόμο έχουμε ότι

$$dU = dQ + dW = 0 \rightarrow dQ = -dW$$

Για μία μηχανική αντιστρεπτή διεργασία χωρίς ροή και με $P = RT/V$ έχουμε ότι

$$Q = -W = \int PdV = \int \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Για μια ισόθερμη όμως που αφορά ιδανικό αέριο ισχύει ότι $P_1/P_2 = V_2/V_1$ οπότε

$$Q = -W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Αδιαβατική αντιστρεπτή διεργασία για ιδανικά αέρια

Μια διεργασία λέγεται αδιαβατική όταν δεν υπάρχει ανταλλαγή θερμότητας ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του. Εφαρμόζοντας τον 1ο νόμο για διεργασία που δεν περιλαμβάνει ροή και για ένα γραμμομόριο προκύπτει ότι

$$dU = dQ + dW \rightarrow dU = dW = -PdV$$

Για μία διεργασία που συμμετέχει ιδανικό αέριο ξέρουμε ότι $C_v dT = dU$ και $P = RT/V$. Οπότε έχουμε ότι

$$C_v dT = (RT/V) dV$$

Ας θέσουμε τώρα ότι $C_p/C_v = \gamma$ οπότε επειδή $C_p = C_v + R$ προκύπτει ότι $R/C_v = \gamma - 1$. Με αντικατάσταση στον 1ο νόμο έχουμε ότι $dT/T = -(\gamma - 1)dV/V$

Το γ γενικά δεν είναι σταθερό με τη θερμοκρασία γιατί οι ειδικές θερμότητες δεν είναι σταθερές επίσης (μόνο η διαφορά τους είναι σταθερή). Όμως γενικά και οι δυο ειδικές θερμότητες αυξάνονται περίπου το ίδιο με τη θερμοκρασία οπότε ο λόγος τους (γ) είναι λιγότερο ευαίσθητος στη μεταβολή της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί χωρίς μεγάλη απώλεια ακριβείας ως περίπου σταθερός. Με αυτήν την παραδοχή και μετά από ολοκλήρωση προκύπτει ότι:

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -(\gamma - 1)\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \rightarrow$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Η προηγούμενη σχέση συνδέει τον όγκο με τη θερμοκρασία για μια μηχανικά αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία που περιλαμβάνει ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες. Με βάση την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου μπορούν να εξαχθούν ανάλογες σχέσεις και για την πίεση.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Με άλλα λόγια προκύπτει το γενικό συμπέρασμα ότι $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = \text{σταθερό}$.

Το έργο μιας αδιαβατικής διεργασίας δίνεται από τη σχέση $dW = dU = C_v dT$ και θεωρώντας το C_v σταθερό με ολοκλήρωση έχουμε ότι $W = C_v \Delta T$

Μπορούμε να απαλείψουμε το C_v με βάση το γ οπότε τότε προκύπτει

$$W = \frac{R\Delta T}{\gamma-1} = \frac{RT_2 - RT_1}{\gamma-1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}$$

Η εξίσωση που δίνει το έργο ισχύει για κάθε αδιαβατική διεργασία ανεξάρτητα από το αν είναι αντιστρεπτή ή όχι. Όμως το ότι το γινόμενο $PV^\gamma = \text{σταθερό}$ ισχύει μόνο για αντιστρεπτές διεργασίες. Επειδή το V_2 δεν είναι συνήθως γνωστό απαλείφεται οπότε έχουμε ότι:

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα θα μπορούσαμε να καταλήξουμε και με την ολοκλήρωση της σχέσης $dW = -PdV$ αντικαθιστώντας με βάση το $PV^\gamma = \text{σταθερό}$.

Γενικά η ισχύς των εξισώσεων που αναπτύξαμε για τις αδιαβατικές διεργασίες ισχύουν για ιδανικά αέρια με σταθερές ειδικές θερμότητες. Όμως η εφαρμογή των εξισώσεων δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα και σε πραγματικά αέρια με την προϋπόθεση ότι η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά είναι σχετικά μικρή. Για μονοατομικά αέρια $\gamma = 1.67$, για διατομικά $\gamma = 1.4$ και για απλά πολυατομικά ($\text{CO}_2, \text{SO}_2, \text{NH}_3, \text{CH}_4$) $\gamma = 1.3$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Πολυτροπική διεργασία

Οι γενικές εξισώσεις που ισχύουν για ένα γραμμομόριο ενός ιδανικού αερίου σε μια μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία που δεν περιλαμβάνει ροή είναι:

$$dU = dQ + dW \quad \Delta U = Q + W$$

$$dW = -PdV \quad W = -\int PdV$$

$$dU = C_v dT \quad \Delta U = \int C_v dT$$

$$dH = C_p dT \quad \Delta H = \int C_p dT$$

Οι τιμές της θερμότητας μπορούν να υπολογιστούν μόνο από τον 1ο νόμο όπου οι τιμές του έργου υπολογίζονται από το ολοκλήρωμα $\int PdV$. Για να γίνει αυτό θα πρέπει να υπάρχει μια σχέση που να συνδέει τα P και V . Η πολυτροπική διεργασία ορίζεται ως η διεργασία για την οποία ισχύει:

$$PV^\delta = K$$

Όπου K είναι μία σταθερά για κάθε δεδομένη διεργασία. Με τη σχέση αυτή ανάμεσα στα P και V μπορούμε να ξαναγράψουμε τις εξισώσεις που εξήχθησαν για την αδιαβατική διεργασία αντικαθιστώντας το γ με το δ .

$$W = \frac{RT_1}{\delta - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\delta - 1}{\delta}} - 1 \right]$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Επιπλέον όταν οι ειδικές θερμότητες είναι σταθερές ο 1ος νόμος μπορεί να επιλυθεί ως προς Q οπότε:

$$Q = \frac{(\delta - \gamma)RT_1}{(\delta - 1)(\gamma - 1)} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\delta - 1}{\delta}} - 1 \right]$$

Για συγκεκριμένες τιμές του δ και για ιδανικά αέρια προκύπτει ότι:

$\delta=0$ ισοβαρής

$\delta=1$ ισόθερμη

$\delta=\gamma$ αδιαβατική

$\delta=\infty$ ισόχωρη

Αυτές οι εξισώσεις ισχύουν για γενικά για μηχανικά αντιστρεπτές διεργασίες ιδανικών που δεν περιλαμβάνουν ροή. Όμως οι εξισώσεις εκείνες που συνδέουν μόνο καταστατικές συναρτήσεις ισχύουν για ιδανικά αέρια ανεξάρτητα από το είδος της διεργασίας. Είναι δυνατόν να εφαρμοστούν και σε αντιστρεπτές και σε μη αντιστρεπτές διεργασίες είτε περιλαμβάνουν ροή είτε όχι επειδή οι μεταβολές των καταστατικών συναρτήσεων εξαρτώνται μόνο από τις αρχικές και τις τελικές συνθήκες του συστήματος.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Το έργο μιας μη αντιστρεπτής διεργασίας υπολογίζεται σε δύο βήματα. Πρώτα προσδιορίζεται το έργο για μια μηχανικά αντιστρεπτή διεργασία που προκαλεί την ίδια μεταβολή στην κατάσταση του συστήματος και στη συνέχεια το αποτέλεσμα αυτό πολλαπλασιάζεται ή διαιρείται με ένα βαθμό απόδοσης για να δώσει το πραγματικό έργο. Το αν θα γίνει πολλαπλασιασμός ή διαίρεση εξαρτάται από τον αν παράγεται ή καταναλώνεται έργο. Στην 1η περίπτωση το έργο πολλαπλασιάζεται γιατί είναι περισσότερο από το πραγματικό έργο, ενώ στη 2η περίπτωση διαιρείται.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Αέρας θερμοκρασίας 25 °C συμπιέζεται από αρχική πίεση 1bar σε τελική πίεση 5 bar ενώ η θερμοκρασία του παραμένει ίδια. Η συμπίεση γίνεται με τρεις διαφορετικές, μηχανικά αντιστρεπτές διεργασίες.

- 1) Θέρμανση υπό σταθερό όγκο και τη συνέχεια ψύξη υπό σταθερή πίεση
- 2) Ισόθερμη συμπίεση
- 3) Αδιαβατική συμπίεση και στη συνέχεια ψύξη υπό σταθερό όγκο.

Σε αυτές τις συνθήκες ο αέρας μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες $C_V=(5/2)R$ $C_p=(7/2)R$.

Να υπολογιστεί το έργο που απαιτείται, η θερμότητα που μεταφέρεται και οι μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας του αέρα για κάθε μία από τις τρεις παραπάνω διεργασίες. Δίνεται ότι $R= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Λύση:

Καταρχάς θεωρούμε ως σύστημα 1 γραμμομόριο αέρα που περιέχεται σε μία υποθετική διάταξη κυλίνδρου εμβόλου. Για $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ έχουμε ότι $C_V = (5/2)R = 20.785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $C_p = (7/2)R = 29.099 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ο αρχικός όγκος του αέρα είναι: $V_1 = (0.02271)(298.15/273.15) = 0.02479 \text{ m}^3$

Ο τελικός όγκος είναι: $V_2 = V_1 * (P_1/P_2) = 0.02479 * (1/5) = 0.004958 \text{ m}^3$

1) Η θερμοκρασία του αέρα μετά την θέρμανση είναι:

$$T = 298.15(5/1) = 1490.75 \text{ K}$$

Κατά τη θέρμανση ο όγκος παραμένει σταθερός και

$$Q = \Delta U = C_V \Delta T = 20.785(1490.75 - 298.15) = 24.788 \text{ kJ και}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = 29.099(1490.75 - 298.15) = 34.703 \text{ kJ}$$

Για την ψύξη υπό σταθερή πίεση έχουμε ότι:

$$Q = \Delta H = C_p \Delta T = 29.099(298.15 - 1490.75) = -34.703 \text{ kJ και}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = 20.785(298.15 - 1490.75) = -24.788 \text{ kJ}$$

Οπότε το έργο υπολογίζεται ως $W = \Delta U - Q = -24788 - (-34703) = 9.915 \text{ kJ}$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Λύση:

Για τη συνολική διεργασία έχουμε ότι:

$$\Delta U = 24.788 - 24.788 = 0$$

$$\Delta H = 34.703 - 34.703 = 0$$

$$Q = 24.788 - 34.703 = -9.915 \text{ kJ}$$

$$W = 9.915 + 0 = 9.915 \text{ kJ}$$

2) Για την ισόθερμη συμπίεση ενός ιδανικού αερίου ισχύει

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

Ξέρουμε επίσης ότι

$$Q = -W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = 8.314 \cdot 298.15 \ln \frac{1}{5} = -3.990 \text{ kJ}$$

3) Με την αρχική αδιαβατική συμπίεση του αέρα ο όγκος γίνεται 0.004958 m^3 . Η θερμοκρασία και η πίεση στο σημείο αυτό δίνονται από

$$T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1} = 298.15 (0.02479/0.004958)^{0.4} = 567.57 \text{ K} \quad \text{και}$$

$$P_2 = P_1 (V_1/V_2)^{\gamma} = 1 (0.02479/0.004958)^{1.4} = 9.52 \text{ bar}$$

Για την αδιαβατική συμπίεση ισχύει $Q=0$ οπότε έχουμε

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΠΡΕΥΣΤΩΝ

Λύση:

$$\Delta U = W = C_v \Delta T = 20.785(567.57 - 298.15) = 5.6 \text{ kJ και}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = 29.099(567.57 - 298.15) = 7.840 \text{ kJ}$$

Για την ψύξη υπό σταθερό όγκο έχουμε ότι

$$Q = \Delta U = C_v \Delta T = 20.785(298.15 - 567.57) = -5.6 \text{ kJ και}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = 29.099(298.15 - 567.57) = -7.840 \text{ kJ}$$

Για τη συνολική διεργασία έχουμε ότι:

$$\Delta U = 5.6 - 5.6 = 0$$

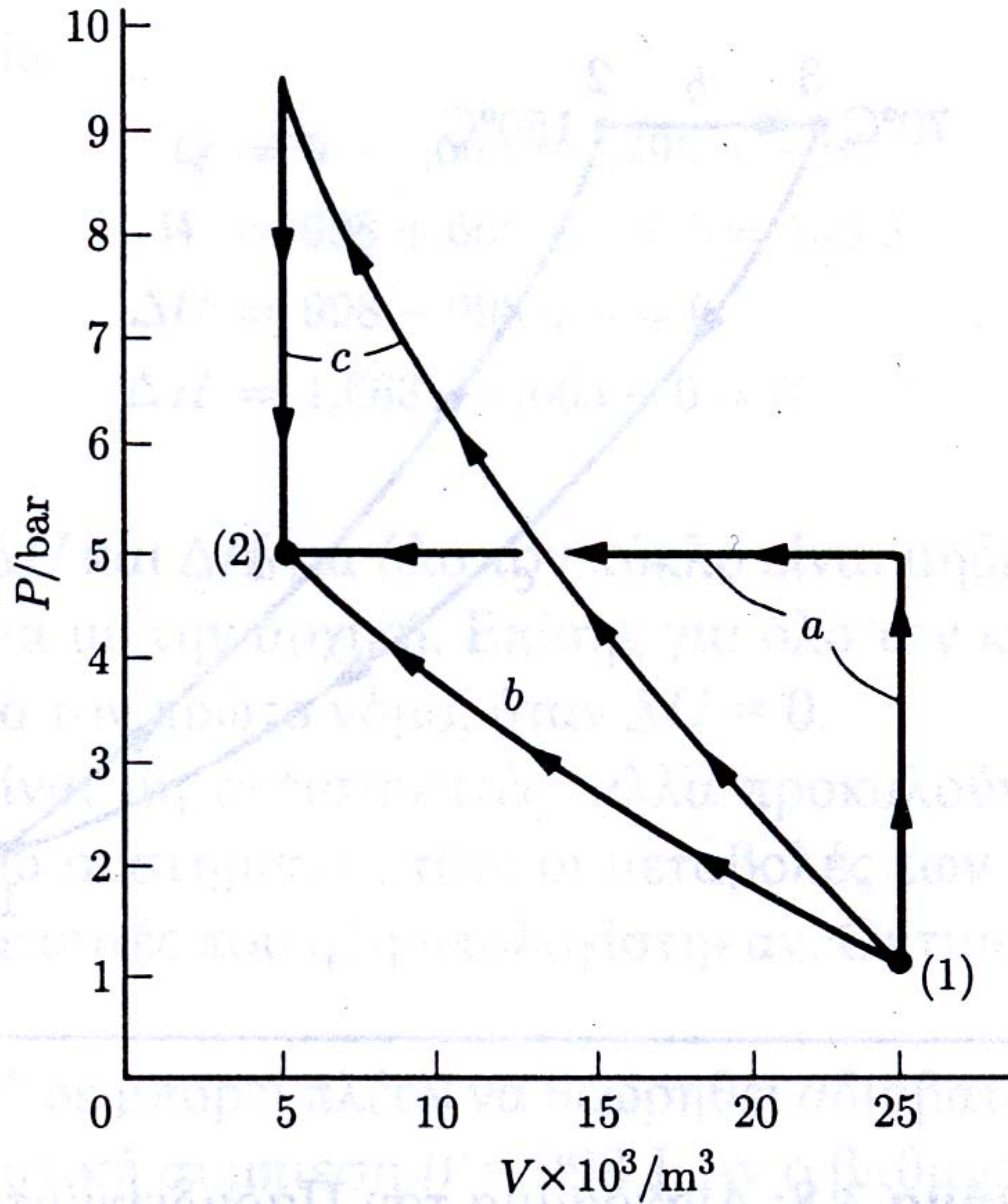
$$\Delta H = 7.84 - 7.84 = 0$$

$$Q = 0 - 5.6 = -5.6 \text{ kJ}$$

$$W = 5.6 + 0 = 5.6 \text{ kJ}$$

Εάν συγκρίνουμε τις τρεις διεργασίες βλέπουμε ότι οι μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια και την ενθαλπία δεν εξαρτώνται από τη διαδρομή, σε αντίθεση με τη θερμότητα και το έργο. Το έργο θα μπορούσε επίσης να υπολογιστεί με ολοκλήρωση του γινομένου της πίεσης επί τη μεταβολή του όγκου. Οι συνολικές διεργασίες απεικονίζονται στο διάγραμμα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Ένα ιδανικό αέριο υφίσταται τις ακόλουθες μηχανικά αντιστρεπτές διεργασίες:

- 1) Ενώ αρχικά βρίσκεται σε θερμοκρασία $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πίεση 1 bar συμπιέζεται αδιαβατικά στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 2) Στη συνέχεια ψύχεται από τους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ στους $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό σταθερή πίεση.
- 3) Τέλος εκτονώνεται ισόθερμα στην αρχική του κατάσταση.

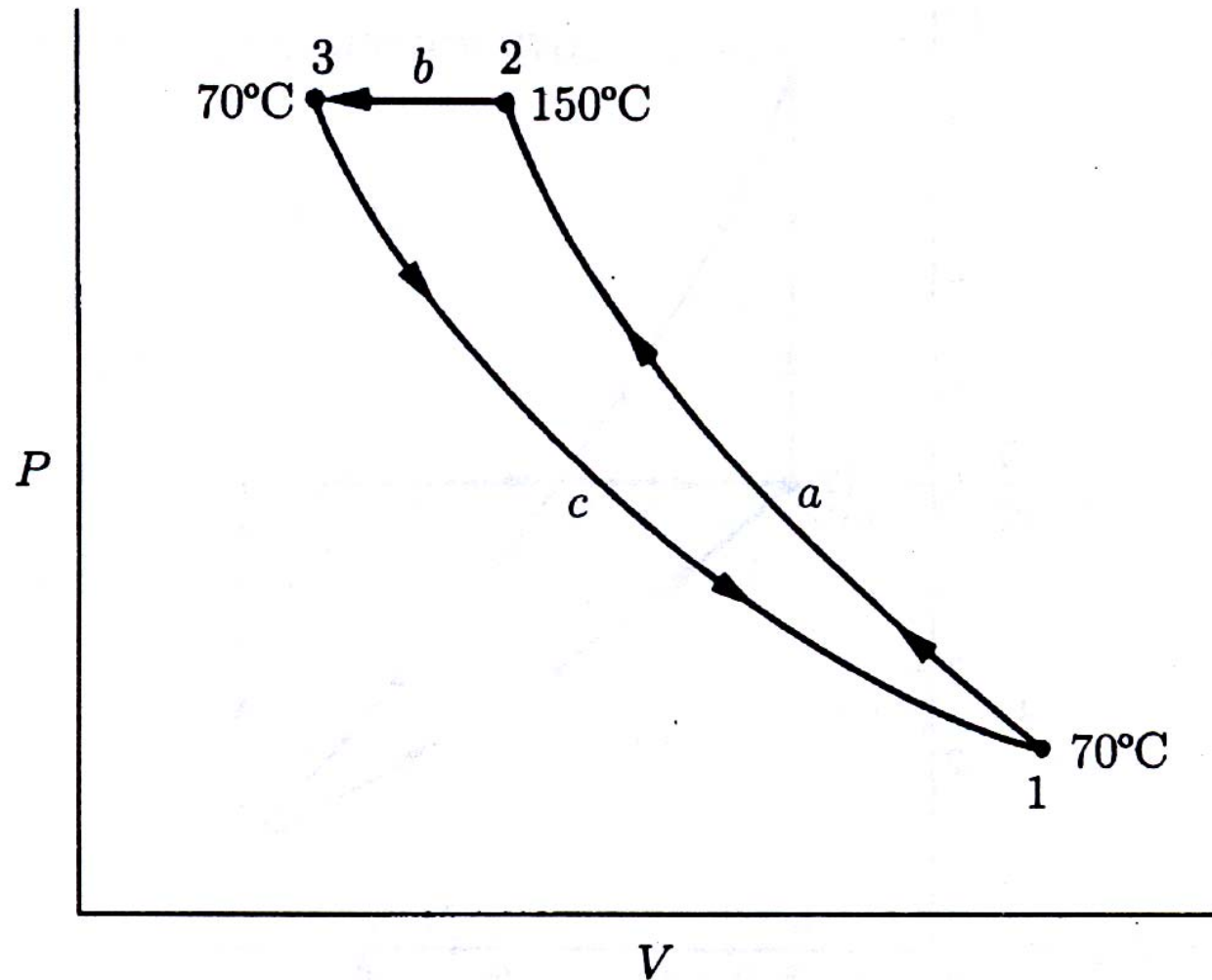
Να υπολογιστούν τα Q , W , ΔU , ΔH για κάθε διεργασία καθώς και για όλο τον κύκλο. Να θεωρηθεί ότι $C_V=(3/2)R$ $C_P=(5/2)R$.

Αν οι διεργασίες είναι μη αντιστρεπτές αλλά έχουν ως αποτέλεσμα την ίδια μεταβολή στην κατάσταση του συστήματος (δηλαδή τις ίδιες μεταβολές στα P , T , U , H), τότε οι τιμές των Q και W είναι διαφορετικές. Να υπολογιστούν οι τιμές των Q και W κάθε βήματος όταν ο βαθμός απόδοσης είναι 80% . Δίνεται ότι $R= 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Λύση:

Ο κύκλος των διεργασιών απεικονίζεται στο σχήμα που ακολουθεί:



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Καταρχάς θεωρούμε ως σύστημα 1 γραμμομόριο αέρα που περιέχεται σε μία υποθετική διάταξη κυλίνδρου εμβόλου. Για $R= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ έχουμε ότι $C_V=(3/2)R=12.471 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $C_p=(5/2)R=20.785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Αρχικά υποθέτουμε ότι ο κύκλος των διεργασιών είναι μηχανικά αντιστρεπτός. Έχουμε λοιπόν

1) Για ένα ιδανικό αέριο που συμπιέζεται αδιαβατικά ισχύει

$$\Delta U=W=C_V\Delta T= 12.471(150-70)=998 \text{ J και}$$

$$\Delta H= C_p\Delta T= 20.785(150-70)=1663 \text{ J και φυσικά } Q=0$$

Η πίεση υπολογίζεται από τη γνωστή σχέση για αδιαβατικές διεργασίες

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 1 \left(\frac{150 + 273.15}{70 + 273.15} \right)^{2.5} = 1.689 \text{ bar}$$

2) Για την ισοβαρή ψύξη ξέρουμε ότι

$$\Delta H= Q=C_p\Delta T= 20.785(70-150)=-1663 \text{ J καθώς επίσης και ότι}$$

$$\Delta U=C_V\Delta T= 12.471(70-150)=-998 \text{ J}$$

Οπότε με εφαρμογή του 1ου νόμου έχουμε ότι

$$W= \Delta U-Q=-998-(-1663)=665 \text{ J}$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων τα ΔU και ΔH των ισόθερμων διεργασιών είναι ίσα με 0. Αφού $P_3 = P_2$ έχουμε ότι

$$Q = -W = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 8.314 \cdot 343.15 \cdot \ln\left(\frac{1.689}{1}\right) = 1495 J$$

Για όλη τη διεργασία έχουμε ότι

$$Q = 0 - 1663 + 1495 = -168 J$$

$$W = 998 + 665 - 1495 = 168 J$$

$$\Delta U = 998 - 998 = 0 J$$

$$\Delta H = 1663 - 1663 = 0 J$$

Οι μεταβολές των U και H για όλο τον κύκλο είναι μηδενικές αφού η αρχική και η τελική κατάσταση είναι ίδιες. Επίσης για όλο τον κύκλο ισχύει ότι $Q = -W$ αφού η $\Delta U = 0$.

Έστω τώρα ότι οι διεργασίες δεν είναι αντιστρεπτές αλλά προκαλούν τις ίδιες μεταβολές στην κατάσταση του συστήματος. Τότε οι μεταβολές των ιδιοτήτων είναι οι ίδιες για όλα τα στάδια αλλά τα Q και W διαφέρουν

1) Στην περίπτωση που η διεργασία είναι πραγματική τότε δεν μπορεί να θεωρηθεί πλέον αδιαβατική. Για μια μηχανικά αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση ισχύει όμως ότι $W = 998 J$. Αν ο βαθμός απόδοσης είναι 80% τότε $W = 998/0.8 = 1248 J$.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Αφού το $\Delta U = 998 \text{ J}$ τότε από τον 1ο νόμο έχουμε ότι $Q = \Delta U - W = 998 - 1248 = -250 \text{ J}$

2) Το έργο της μηχανικά αντιστρεπτής ψύξης είναι 665 J . Για τη μη αντιστρεπτή διεργασία ισχύει ότι $W = 665/0.8 = 831 \text{ J}$. Οπότε και πάλι από τον 1ο νόμο έχουμε ότι

$$Q = \Delta U - W = -998 - 831 = -1829 \text{ J}$$

3) Επειδή σε αυτό το στάδιο το σύστημα παράγει έργο το έργο της μη αντιστρεπτής διεργασίας είναι αριθμητικά μικρότερο από το έργο της αντιστρεπτής.

$$W = 0.8 * (-1495) = -1196 \text{ J}$$

Οπότε και πάλι από τον 1ο νόμο έχουμε ότι $Q = \Delta U - W = 0 + 1196 = 1196 \text{ J}$

Για όλο τον κύκλο τα ΔU και ΔH είναι 0, όμως

$$Q = -250 - 1829 + 1196 = -883 \text{ J}$$

$$W = 1248 + 831 - 1196 = 883 \text{ J}$$

Για όλο τον κύκλο απαιτείται μία ποσότητα έργου και παράγεται ίσα ποσότητα θερμότητας. Προσέξτε ότι όταν ο κύκλος αποτελείται από τρεις μη αντιστρεπτές διεργασίες το ποσό του έργου που απαιτείται είναι μεγαλύτερο του 5σίου του συνολικού έργου που απαιτείται όταν οι διεργασίες είναι μηχανικά αντιστρεπτές, έστω και αν ο βαθμός απόδοσης είναι 80%.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΠΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Ένας κατακόρυφος κύλινδρος ο οποίος σφραγίζεται με ένα έμβολο που κινείται χωρίς τριβές περιέχει 0.4 kg αζώτου σε θερμοκρασία 27 °C. Το βάρος του εμβόλου κάνει την πίεση του αζώτου κατά 0.35 bar μεγαλύτερη από την πίεση της ατμόσφαιρας που είναι 1 bar στους 27 °C. Έτσι αρχικά το άζωτο βρίσκεται σε μηχανική και θερμική ισορροπία με το περιβάλλον του σε πίεση 1.35 bar ενώ στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα οι εξής διεργασίες:

- α) Η συσκευή βυθίζεται σε ένα λουτρό πάγου-νερού και αφήνεται να έρθει σε ισορροπία.
- β) Στο έμβολο εφαρμόζεται αργά μια μεταβλητή δύναμη έτσι ώστε το άζωτο να συμπιέζεται αντιστρεπτά σε σταθερή θερμοκρασία 0 °C μέχρι ο όγκος του αερίου να μειωθεί και να γίνει ίσος με τον μισό του τελικού όγκου του σταδίου (α). Στο σημείο αυτό το έμβολο συγκρατείται με σύρτες.
- γ) Η συσκευή απομακρύνεται από το λουτρό πάγου-νερού και έρχεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον στους 27 °C.
- δ) Οι σύρτες αφαιρούνται και η συσκευή αφήνεται να έρθει σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον.

Να σχεδιαστεί ο κύκλος σε διάγραμμα PV και να υπολογιστούν τα Q, W, ΔU και ΔH του αζώτου για κάθε στάδιο. Το άζωτο μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό αέριο με $C_V = (3/2)R$
 $C_P = (5/2)R$.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΠΡΕΥΣΤΩΝ

Λύση:

Στο τέλος του κύκλου το άζωτο επιστρέφει στις αρχικές του συνθήκες (27 °C και 1.35 bar). Τα στάδια που αποτελούν τον κύκλο είναι τα εξής:

$$\text{i) } 27 \text{ }^\circ\text{C, 1.35 bar} \rightarrow 0 \text{ }^\circ\text{C, 1.35 bar}$$

$$\text{ii) } 0 \text{ }^\circ\text{C, } V_2 \rightarrow 0^\circ\text{C, } V_3=1/2V_2$$

$$\text{iii) } 0 \text{ }^\circ\text{C, } V_3 \rightarrow 27 \text{ }^\circ\text{C, } V_4=V_3$$

$$\text{iv) } 27 \text{ }^\circ\text{C, } V_4 \rightarrow 27 \text{ }^\circ\text{C, 1.35 bar}$$

α) Στο στάδιο αυτό το άζωτο ψύχεται υπό σταθερή πίεση. Η διεργασία είναι μηχανικά αντιστρεπτή αν και η μεταφορά θερμότητας γίνεται μη αντιστρεπτά ως αποτέλεσμα μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας. Οπότε για τη μάζα m του αζώτου έχουμε ότι:

$$W = -m \int P dV = -mP\Delta V = -(mR\Delta T)/M$$

$R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $m=400 \text{ g}$ και η γραμμομοριακή μάζα του αζώτου είναι $M=28$ οπότε

$$W = -(400 \cdot 8.314 \cdot (0-27))/28 = 3207 \text{ J και}$$

$$Q = m\Delta H = mC_p\Delta T = 400 \cdot (7/2) \cdot 8.314 \cdot (0-27)/28 = -11224 \text{ J}$$

Οπότε από τον 1ο νόμο έχουμε ότι $m\Delta U = Q + W = -11224 + 3207 = -8017 \text{ J}$

Η μεταβολή της U μπορεί να υπολογιστεί επίσης και από $m\Delta U = mC_v\Delta T$.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΠΡΕΥΣΤΩΝ

β) Η διεργασία του σταδίου αυτού είναι μια ισόθερμη συμπίεση . Για το ιδανικό αέριο σε ισόθερμες διεργασίες τόσο η εσωτερική ενέργεια όσο και η ενθαλπία παραμένουν 0. Εφόσον η διεργασία είναι μηχανικά αντιστρεπτή έχουμε ότι:

$$Q=-W=(mRT/M)\ln(V_3/V_2)= (400*8.314*273.15/28)\ln(1/2)=-22487 \text{ J}$$

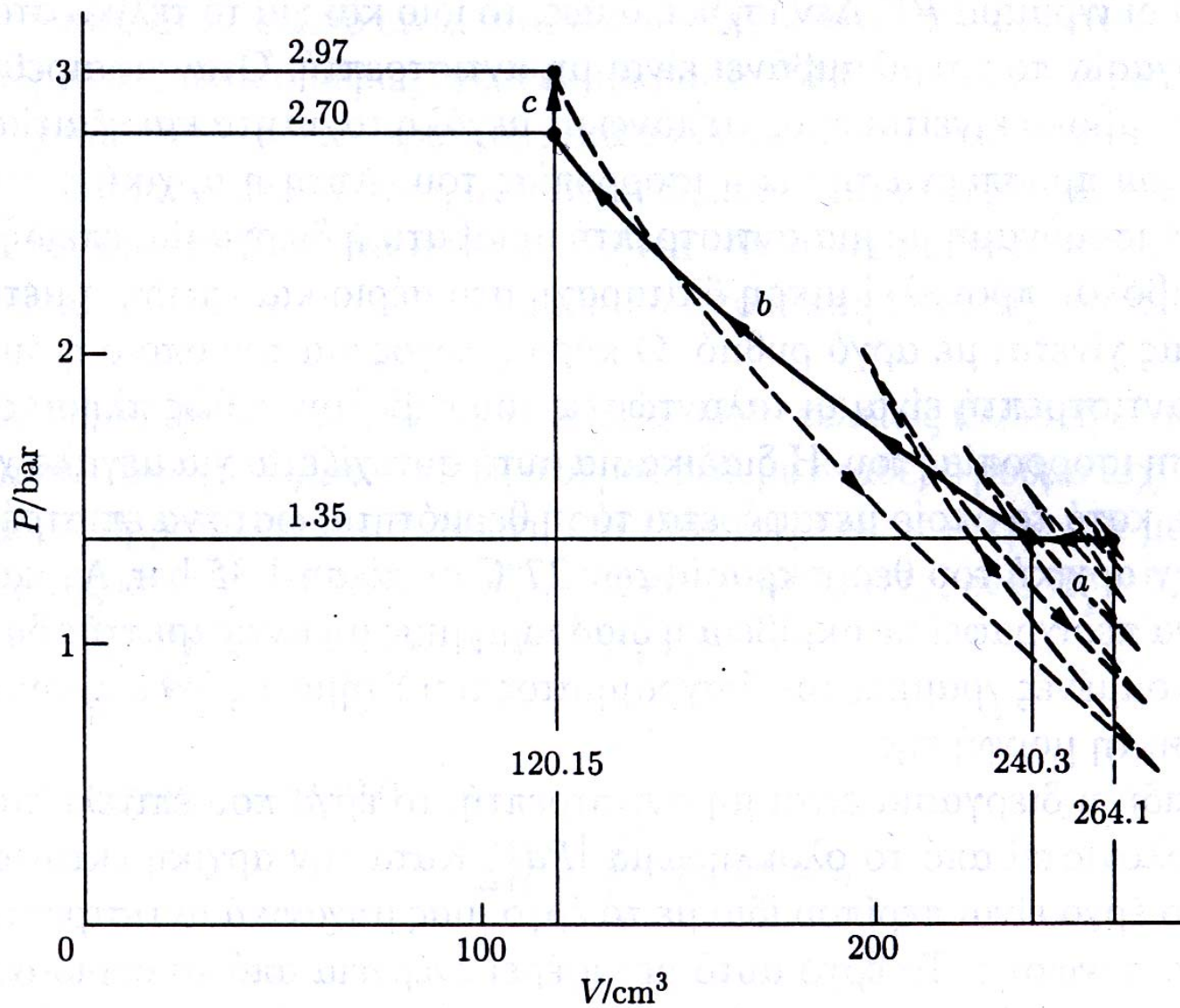
γ) Η διεργασία γίνεται υπό σταθερό όγκο οπότε το έργο είναι 0 και έχουμε:

$$Q= m\Delta U= mC_V\Delta T=400*(5/2)*8.314/28)(27-0)=8017 \text{ J επιπλέον}$$

$$m\Delta H= mC_p\Delta T= 400*(7/2)*8.314/28)(27-0)=11224 \text{ J}$$

δ) Η διεργασία του τέταρτου σταδίου είναι μη αντιστρεπτή επειδή με την αφαίρεση των συρτών το έμβολο κινείται προς τα πάνω με μεγάλη ταχύτητα και όταν φτάσει στην τελικά κατάσταση ισορροπίας ταλαντώνεται γύρω από αυτή. Αυτή η αρχική εκτόνωση είναι σχεδόν ισοδύναμη με μια αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία, επειδή η εκτίναξη του εμβόλου προκαλεί μικρή διαταραχή στο αέριο και επειδή η μεταφορά θερμότητας είναι πολύ αργή. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται για αρκετό χρονικό διάστημα μέχρι να επιστρέψει το άζωτο στις αρχικές συνθήκες. Αν και είναι αδύνατο να περιγραφεί η διαδρομή μιας μη αντιστρεπτής διεργασίας μπορούμε να προσεγγίσουμε τη διεργασία με άπειρες αδιαβατικές διεργασίες. Ο κύκλος απεικονίζεται στο εξής διάγραμμα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Επειδή η διεργασία δεν είναι αντιστρεπτή το έργο δεν μπορεί να υπολογιστεί από το ολοκλήρωμα του γινομένου της πίεσης επί τη μεταβολή του όγκου. Στα αρχικά στάδια της διεργασίας το έργο είναι περίπου το ίδιο με αυτό μιας μηχανικά αντιστρεπτής διεργασίας. Στο τέλος όμως λόγω της ταλάντωσης προκαλείται αναταραχή στο αέριο σε άγνωστο βαθμό. Ως εκ τούτου είναι αδύνατος ο υπολογισμός του έργου και συνεπεία αυτού και της θερμότητας. Σε αντίθεση με το έργο και τη θερμότητα οι μεταβολές των ιδιοτήτων μπορούν να υπολογιστούν επειδή εξαρτώνται από την αρχική και τελική κατάσταση μόνο. Συγκεκριμένα επειδή έχουμε ιδανικό αέριο τόσο η εσωτερική ενέργεια όσο και η ενθαλπία είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου είναι μηδέν για τη διεργασία αφού η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται. Κατά τη διεργασία έχουμε επίσης και αύξηση της δυναμικής ενέργειας λόγω ανύψωσης του εμβόλου.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Μέσα σε έναν οριζόντιο μονωμένο αγωγό ρέει αέρας με σταθερό ρυθμό. Στον αγωγό είναι συνδεδεμένη μία βάννα που δεν είναι τελείως κλειστή. Πριν τη βάννα, ο αέρας έχει θερμοκρασία 20 °C και πίεση 6 bar, ενώ μετά τη βάννα έχει πίεση 3 bar. Η γραμμή μετά τη βάννα είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη γραμμή εισόδου έτσι ώστε η μεταβολή της κινητικής ενέργειας του αέρα καθώς διέρχεται από τη βάννα να είναι αμελητέα. Αν ο αέρας θεωρηθεί ιδανικό αέριο ποια είναι η θερμοκρασία του σε κάποια απόσταση μετά τη βάννα;

Λύση:

Η ροή μέσα από μία βάννα που δεν είναι τελείως κλειστή είναι γνωστή ως διεργασία στραγγαλισμού. Επειδή ο αέρας ρέει με σταθερό ρυθμό μπορούμε να εφαρμόσουμε την εξίσωση του 1ου νόμου για διεργασίες σταθεροποιημένης ροής.

$$\Delta H + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z = Q + W_s$$

Οι μεταβολές της δυναμικής και της κινητικής ενέργειας είναι αμελητέες, ενώ το έργο είναι επίσης 0. Επειδή η διαδρομή ροής είναι μονωμένη η θερμότητα επίσης 0 είναι με αποτέλεσμα η εξίσωση να γίνεται $\Delta H=0$. Όμως για ένα ιδανικό αέριο ισχύει ότι:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = 0$$

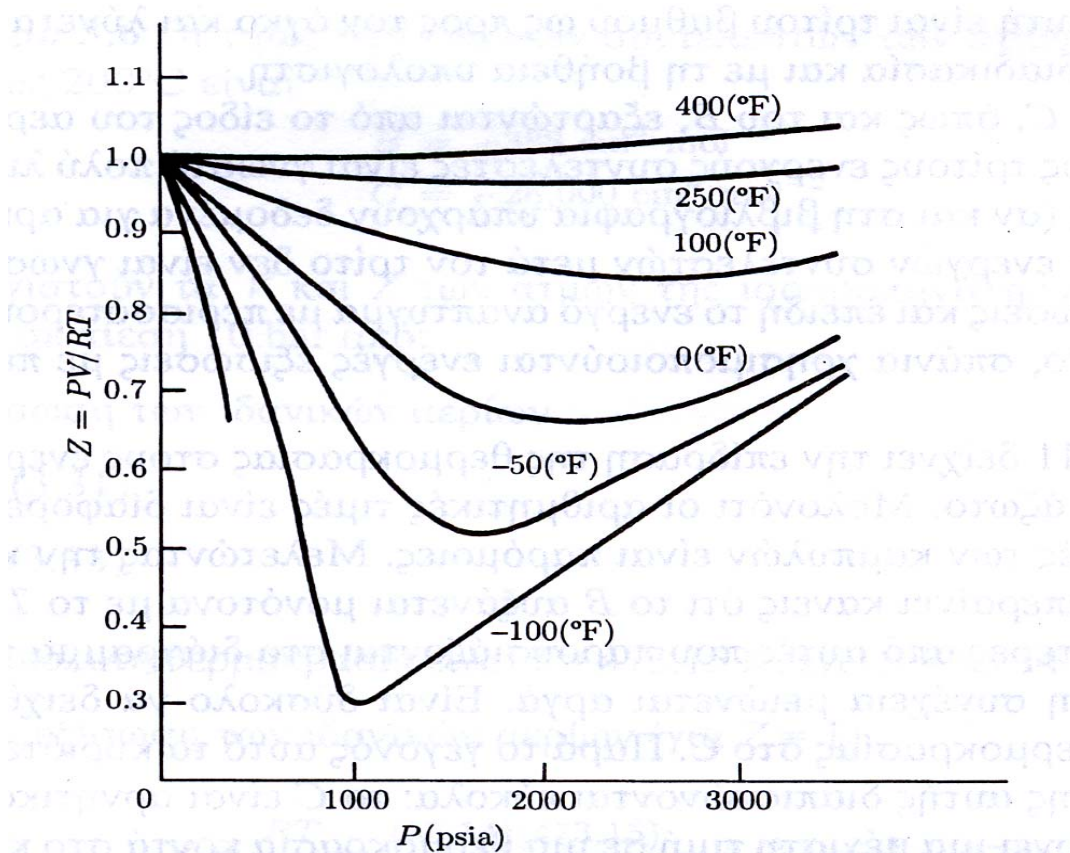
ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Προκύπτει λοιπόν ότι $T_2 = T_1$

Το αποτέλεσμα $\Delta H = 0$ ισχύει γενικά για μία διεργασία στραγγαλισμού επειδή γίνονται οι παραδοχές ότι η θερμότητα, η μεταβολή της κινητικής και η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας είναι αμελητέες. Η διεργασία στραγγαλισμού είναι από τη φύση της μη αντιστρεπτή, αλλά αυτό δεν έχει κάποιο ιδιαίτερο ρόλο στον υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας αφού το ολοκλήρωμα $\int C_p dT$ ισχύει για ιδανικά αέρια ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Στα ιδανικά αέρια οι υπολογισμοί ογκομετρικών ιδιοτήτων είναι μια σχετικά απλή διαδικασία. Στα πραγματικά αέρια όμως η κατάσταση είναι περισσότερο πολύπλοκη. Όπως προαναφέραμε οι δυο μορφές της δυναμικής εξίσωσης είναι σειρές απείρων όρων. Όταν πρόκειται για βιομηχανικούς υπολογισμούς η χρήση της δυναμικής εξίσωσης συνίσταται μόνο όταν τα αναπτύγματα συγκλίνουν γρήγορα και οι δυο πρώτοι όροι δίνουν αποτελέσματα με αρκετή ακρίβεια. Αυτό ισχύει γενικά για αέρια σε χαμηλές έως μέτριες πιέσεις. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο διάγραμμα για το μεθάνιο:



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα όλες οι ισόθερμες ξεκινούν από το σημείο $Z=1$ όπου $P=0$ και σε χαμηλές πιέσεις το Z μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά ως προς P . Οπότε η εφαπτομένη της ισόθερμης στο σημείο $P=0$ είναι μια καλή προσέγγιση της ισόθερμης για μια περιοχή πεπερασμένων πιέσεων. Παραγωγίζοντας τη δυναμική εξίσωση για μια δεδομένη θερμοκρασία έχουμε:

$$dZ/dP=B'+2C'P+3D'P^2+\dots \text{ και}$$

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_{P=0} = B'$$

Η εξίσωση της εφαπτομένης είναι τότε η εξής:

$$Z=1+B'P$$

Εναλλακτικά είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί η προσεγγιστική σχέση $B'=B/RT$ οπότε το Z μπορεί να εκφραστεί το Z ως προς το B :

$$Z=PV/RT=1+BP/RT$$

Μπορούμε επίσης να χρησιμοποιήσουμε και το ανάπτυγμα ως προς τον όγκο ($Z=PV/RT=1+B/V$), αλλά η εξίσωση ως προς την πίεση είναι πολύ πιο εύχρηστη όταν η δυναμική εξίσωση αποκόπτεται στους δύο πρώτους όρους. Η εξίσωση περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά PVT των περισσότερων αερίων σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες και πιέσεις έως 15 bar περίπου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες επίσης χρησιμοποιείται η εξίσωση αλλά για μεγαλύτερο εύρος πιέσεων.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

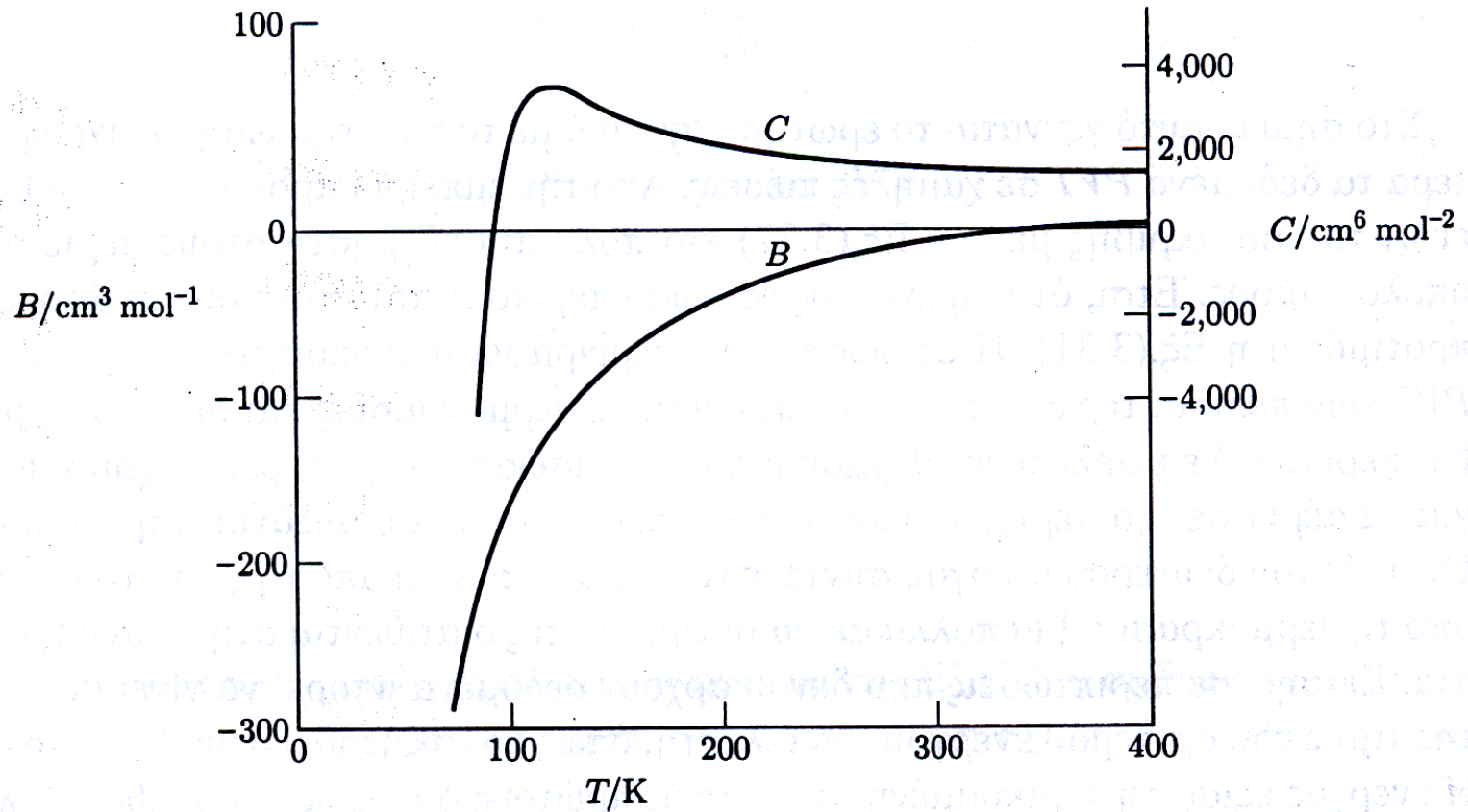
Οι τιμές του συντελεστή B εξαρτώνται όπως έχουμε πει από τη θερμοκρασία και τη φύση του αερίου. Η δυναμική εξίσωση περικομμένη στους τρεις πρώτους όρους δίνει συνήθως πολύ καλά αποτελέσματα για πιέσεις έως και 50 bar. Στην περίπτωση αυτή όμως το ανάπτυγμα ως προς τον όγκο είναι πολύ πιο χρηστικό και δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Έτσι η ορθή μορφή για τους τρεις όρους είναι:

$$Z=PV/RT=1+B/V+C/V^2$$

Ένα σημαντικό συμπέρασμα σχετικά με την εξίσωση είναι ότι πρόκειται για εξίσωση 3ου βαθμού ως προς τον όγκο και η επίλυσή της γίνεται συνήθως αριθμητικά.

Οι τιμές του C εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το είδος του αερίου όπως και αυτές του B . Γενικά στη βιβλιογραφία υπάρχει εκτεταμένη καταγραφή των συντελεστών B , λιγότερο εκτεταμένη των συντελεστών C και σπανίως για τους ανώτερους συντελεστές. Επειδή δε το ανάπτυγμα της δυναμικής εξίσωσης είναι και αρκετά δύσχρηστο για περισσότερους των τριών όρων, σπανίως χρησιμοποιείται. Στο σχήμα που παρατίθεται απεικονίζονται οι συντελεστές B και C συναρτήσει της θερμοκρασίας για το άζωτο. Ίδια μορφή έχουν οι καμπύλες αλλά με διαφορετικές τιμές για τα άλλα αέρια.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Οι τιμές των ενεργών συντελεστών των ατμών της ισοπροπανόλης στους 200 °C είναι:

$$B = -388 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$C = -26000 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

Να υπολογιστούν τα V και Z των ατμών της ισοπροπανόλης σε θερμοκρασία 200 °C και σε πίεση 10 bar από:

- 1) Την εξίσωση των ιδανικών αερίων
- 2) Τη δυναμική εξίσωση ως προς πίεση με τους δύο πρώτους όρους
- 3) Τη δυναμική εξίσωση ως προς όγκο με τους τρεις πρώτους όρους

Λύση:

α) Από την εξίσωση των ιδανικών αερίων ($Z=1$). $T=473.15 \text{ K}$ ενώ $R=83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Έχουμε $V=RT/P=83.14 \cdot 473.15/10=3934 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

β) Αν λύσουμε ως προς τον όγκο τη δυναμική εξίσωση με δύο όρους έχουμε ότι:

$$V=RT/P + B=3934-388=3546 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ και}$$

$$Z=PV/RT=V/(RT/P)=3546/3934=0.9014$$

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

γ) Καταρχάς γράφουμε την εξίσωση ως εξής για να χρησιμοποιήσουμε επαναληπτική διαδικασία:

$$V_{i+1} = RT/P(1 + B/V_i + C/V_i^2)$$

Όπου i δηλώνει τον αριθμό του επαναληπτικού βήματος. Για την πρώτη επανάληψη $i = 0$

$$V_1 = RT/P(1 + B/V_0 + C/V_0^2)$$

όπου V_0 είναι μια αρχική εκτίμηση του όγκου. Σαν αρχική τιμή μπορούμε να πάρουμε τον όγκο του ιδανικού αερίου οπότε έχουμε:

$$V_1 = 3934(1 - 388/3934 - 26000/3934^2) = 3539$$

Στη δεύτερη επανάληψη παίρνουμε αυτό το αποτέλεσμα και συνεχίζουμε τον υπολογισμό

$$V_2 = RT/P(1 + B/V_1 + C/V_1^2) = 3934(1 - 388/3539 - 26000/3539^2) = 3495$$

Την ίδια διαδικασία επαναλαμβάνουμε μέχρι η διαφορά $V_{i+1} - V_i \approx 0$

Στην παρούσα περίπτωση μετά από 5 επαναλήψεις προκύπτει η τελική τιμή:

$$V = 3488 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Από την οποία προκύπτει $Z = 0.8866$. Αν συγκρίνουμε όλες τις τιμές για το Z βλέπουμε ότι η διαφορά μεταξύ της δυναμικής εξίσωσης με δύο όρους και τρεις όρους είναι πολύ μικρή (1.7%). Η εξίσωση του ιδανικού αερίου δίνει τιμή 13% μεγαλύτερη.